

АЗЕРБАЙДЖАНСКАЯ РЕСПУБЛИКА

На правах рукописи

**ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО–ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОМПОЗИТОВ
НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРА БУТАДИЕН–НИТРИЛА И НАНОЧАСТИЦ
ОКСИД МЕТАЛЛОВ ПОЛУЧЕННЫХ РАДИАЦИОННО–
ХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ**

Специальность: 2305.01 – Ядерная химия
2225.01. – Радиационное материаловедение (химия)
Отрасль науки: Химия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
доктора философии

Соискатель: _____ **Рена Фаик гызы Ханкишиева**

Научный руководитель: _____ **д. х. н. Шираз Меджнун оглу Мамедов**

Баку – 2022

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
ГЛАВА I.	
РАДИАЦИОННО – ХИМИЧЕСКАЯ ВУЛКАНИЗАЦИЯ ЭЛАСТОМЕРОВ В ПРИСУТСТВИИ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ РЕАКЦИОННОСПОСОБНЫХ СОЕДИНЕНИЙ (ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР).....	17
1.1. Вулканизация эластомеров с воздействием высоких энергий	17
1.2. Применение наноксидов металлов в эластомерной технике	25
1.3. Вулканизация эластомеров с низкомолекулярными соединениями	33
1.4. Влияние вулканизационной структуры на физико–механические свойства вулканизатов	37
1.5. Электрические свойства эластомерных материалов	43
1.6. Выводы из обзора литературы и обоснование выбранного направления исследования.....	46
ГЛАВА II.	
ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	48
2.1. Объект исследований применяемые материалы и их характеристики	48
2.1.2. Приготовление эластомерных смесей и материалов	52
2.1.3. Технология термической, радиационной и терморadiационной вулканизаций.	55
2.2. Методы исследования свойств эластомерных композитов и вулканизатов	56
2.2.1. Определение реологических свойств эластомерных композитов	56
2.2.2. Определение структурных параметров вулканизатов на основе золь–гель анализа..	59
2.2.3. Изучение числа поперечных связей методом равновесного набухания	60
2.2.4. Определение величины радиационно–химического выхода.....	62
2.2.5. Определение величины углерод– каучукового геля (УКГ)	63
2.2.6. Определение содержания хлора в вулканизатах методом сжигания кислорода (метод Шенигера).....	65
2.2.7. Исследование молекулярной структуры эластомерных композитов методами инфракрасной Фурье– и ультрафиолетовой спектроскопии	66
2.2.8. Определение ЭПР радикалов в сшитых эластомерах	67

2.2.9. Изучение морфологии поверхности нанокompозитов методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).....	68
2.2.10. Определение физико–механических свойств вулканизатов	69
2.2.12. Термические свойства вулканизатов.....	71
2.2.13. Определение электрофизических свойств полимерных композитов.....	72

ГЛАВА III.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. РЕОЛОГИЧЕСКИЕ И СТРУКТУРНЫЕ ПАРАМЕТРЫ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ БНК

3.1. Влияние наноразмерного порошка оксида металлов на пласто–эластические свойства смесей	73
3.3. Влияние температуры и γ –облучения на структурные параметры вулканизатов.....	85
3.4. Влияние сенсибилизатора 2, 4–диамино–6–фенил симм триазина (ДАФСТ) на структурные параметры сетки радиационных вулканизатов в присутствии наноксидов металлов	89
3.5. Влияние пластификаторов на технологические свойства эластомерных смесей	95
3.6. Влияние комбинаций наноксид металлов ($ZnO+Al_2O_3$) на пространственные сетки радиационных вулканизатов	99
3.7. Влияние состава и структуры нанокompозитов на углерод каучуковую гель (УКГ) и вязкость по Муни после прогрева и без воздействия γ –облучений.....	101
3.9. Заключение к главе III.....	108

ГЛАВА IV.

РАДИАЦИОННО–ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ БНК В ПРИСУТСТВИИ СШИВАЮЩЕГО АГЕНТА (ДСХБ) И НАНООКСИДОВ МЕТАЛЛОВ.....

4.1. Исследование радиационно–химического взаимодействия БНК с ДСХБ– ZnO , ДСХБ– Al_2O_3 , ДСХБ– ZrO_2 методом Фурье спектроскопии	110
4.2. Изучение механизма процесса сшивания БНК с ДСХБ в присутствии наноксидов металлов методом ЭПР спектроскопии.....	116
4.3. Изучение морфологии поверхности нанокompозитов с использованием сканирующей электронной микроскопии (СЭМ)	124

4.4. Рентгенодифракционный структурно–фазовый анализ нанокompозитов	128
4.5. Исследование поглощения БНК–ZrO ₂ –ДСХБ композитов в видимой и УФ областях спектра в зависимости от дозы облучения.....	130
4.6. Заключение к главе IV	133
ГЛАВА V.	
ФИЗИКО–МЕХАНИЧЕСКИЕ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ	
5.1. Влияние метода вулканизации на физико–механические свойства композитов на основе БНК	135
5.2. Изучение процесса старения радиационных и терморadiационных вулканизатов в агрессивных средах.....	140
5.3. Диэлектрические свойства облученных и необлученных нанокompозитов на основе БНК	146
5.4. Влияние наноксидов металлов на термические свойства вулканизатов.....	153
5.5. Заключение к главе V	157
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	165
ПРИЛОЖЕНИЯ.....	186
Список принятых сокращений.....	187

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы и степень разработанности. Актуальность темы научного исследования определяется тем, что в настоящее время эластомеры на основе бутадиен–нитрильных каучуков, находят все больше областей применения, благодаря свойствам, отличающимся устойчивостью к бензинам и маслам, широким температурным интервалом эксплуатации, низкой газопроницаемостью, а также стойкостью к радиации и термическому старению на воздухе.

Благодаря вышеперечисленным свойствам нитриловые эластомеры работают преимущественно в тяжелых условиях и применяются при изготовлении изделий и деталей, вступающих в непосредственный контакт с агрессивными средами, в электротехнической, механической и нефтехимической промышленности в качестве масло–топливных шлангов, прокладок, сальников, уплотнителей и т.д.

Эластомеры на основе БНК, также применяются для обеспечения изоляционной защиты и кабельных проходов, кратковременно работающих в условиях динамической нагрузки.

Последние годы в связи с появлением новых областей применения нитрильных эластомеров, постоянным ужесточением требований к ним, а именно, улучшением технологических свойств смесей и повышением динамической выносливости, стойкости к агрессивным средам встает вопрос о создании новых эластомерных материалов, что оказывается в фокусе исследовательского внимания.

Многочисленные исследования показали, что одной из основных проблем в области резиновой промышленности является загрязнение окружающей среды, так как в производственных процессах используются различные химические вещества. Кроме того, согласно данным, представленным Европейским Союзом (ЕС), резиновая промышленность ежегодно потребляет около 100 тыс. тонн ZnO и других цинксодержащих химических добавок в качестве активаторов [67, с.317].

Чтобы снизить использование цинка в изделиях, ЕС разработал концепцию «Эко Цинк». Из-за малой удельной поверхности только небольшая часть тонкодисперсного ZnO реагирует с ускорителем. В результате большая часть этого соединения остается в вулканизате и считается токсичным для организма при попадании в окружающую среду.

В связи с этим последние годы производители резиновых изделий ищут новые технологические методы и мало компонентные рецептуры, которые могут минимизировать концентрацию химических веществ, в то же время производить резиновые материалы с улучшенными свойствами, что определяет актуальность темы исследования. Освещение проблемы нашло отражение в трудах отечественных и зарубежных исследователей, таких как: А. С. Ибрагимов [2, с.14, с.109], Ш. М. Мамедов [3433, с.18], А. Ю. Коран [71, с.352], А.С.Кузьминский [24, с.92], В. Ф. Каблов [17, с.32], Г. Марковичун [144, с.105], Ж. С. Шашок [50, с.7], М. Прибышевска [160, с.139], М. Заборски [197, с.122] и др.

Перечисленные исследования внесли серьезный вклад в разработку новых ЭМ на основе БНК, однако по-прежнему актуальной является проблема применения в рецептурах химических веществ, загрязняющих окружающую среду [56, с.265].

За последние несколько десятилетий было опубликовано ряд работ [83, с.784; 117, с.289], посвященных разработке новых эластомеров на основе нитрильных каучуков методом структурирования под действием ионизирующего излучения. Отметим, что сополимер акрилонитрила и бутадиена подвергается сшиванию при воздействии излучения высокой энергии. Многочисленные исследования показали, что одной из основных преимуществ такой технологии заключается в том, что вулканизация осуществляется без серы и дитиокарбаматов, которые обычно используются в традиционной вулканизации и вызывает загрязнение окружающей среды. Основополагающие научные разработки в области радиационной вулканизации представлены трудами авторов А. Чарльзби, А. Пикаев, Э. Манаила, К. Макуучи и др. Авторы отмечают, что облучение полимерных материалов ионизирующим излучением приводит к образованию

реактивных промежуточных продуктов. За счет образования между макромолекулами поперечных связей и трехмерной структуры происходит увеличение молекулярной массы изменение химических, структурных и физико–механических свойств полимера.

В последних работах авторы Д. Фельдман, Г. Маркович, О.В. Хариссова [83, с.792; 145, с.614; 165, с.492] приходят к общим выводам, что использование радиационных методов в нанотехнологии идеально подходит для создания новых функциональных полимерных материалов с улучшенными свойствами. Также, возможно контролировать размер и распределение наночастиц в матрице.

В наполненных полимерных наносистемах при действии ионизирующих излучений пространственная сетка образуется не только в матрице, но и между макромолекулами эластомера и частицами наполнителя. Авторы выяснили, что чем выше доза облучения, тем выше скорость «зародышеобразования» частиц, что приводит к образованию частиц с размерами меньшими 100 нанометров.

В работах Г. Марковича [147, с.291] и С. Сахоо [172, с.3077] отмечается, что исследование по радиационному структурированию многофазных композитов из полимеров с наноразмерными органическими, неорганическими и полимерными добавками в настоящее время привлекают все большее внимание в связи с тем, что новые материалы, по сравнению с обычными композитами из полимеров, могут иметь улучшенные физико–механические, термические, барьерные, электрические и другие характеристики, которое позволяют снизить стоимость материалов [165, с.480–482]. Эффективность введения таких наполнителей в систему может быть повышена за счет радиационного воздействия при обработке образцов проникающими гамма–лучами. Как указывают авторы, наночастицы в этой системе действуют как центры поглощения энергии, и позволяют активировать процесс сшивании полимеров.

Необходимо отметить, что исследованиям структуры и термомеханических свойств, характера преобразования структуры полимеров на молекулярном и надмолекулярном уровнях при ионизационных воздействиях посвящено много работ. Тем не менее, из анализа научных данных выявлено что один и тот же

состав композита может дать прямо противоположные результаты. Мало данных о влиянии предварительной термической обработки на свойства композитов получаемого радиационным методом.

Вопросам о влиянии наноразмерных оксидных наполнителей на процесс структурообразования при радиационной вулканизации и на физико-механические, эксплуатационные свойства композиций на основе бутадиен-нитрильных каучуков мало посвящено исследований, как теоретически, так и в практически. Практически не исследован механизм процесса радиационного сшивания БНК в присутствии наночастиц.

Таким образом, актуальность проблемы с научной и прикладной точки зрения, недостаточный уровень её разработанности определили выбор темы, цель и задачи данного исследования.

Цель и задачи исследования. С учетом вышесказанного целью настоящей работы является получение эластомерных материалов на основе БНК с улучшенным комплексом физико-механических, технологических, электрофизических и термостойких свойств, в присутствии активных наноразмерных оксидов металлов с использованием радиационно-химической технологии.

Реализация поставленной цели определила необходимость решения следующих задач:

- разработать перспективные технологические методы вулканизации нанокomпозиций, синтезируемых на основе БНК;
- исследовать закономерности влияния природы наноразмерных добавок на активность радиационно-химического сшивания композитных материалов и свойства получаемых эластомерных композиций;
- исследовать структурные особенности образцов и разъяснить основные элементы механизма радиационно-химического сшивания БНК, при участии хлорароматического соединения и наночастиц металлов;
- провести сравнительное исследование роли действия хлорароматических соединений дисульфохлорид бензола и 2,4-диамино-6-фенилсимтриазина в

качестве сшивающего и сенсibiliзирующего агента, технического углерода в качестве наполнителя, мазута–битума в качестве пластификатора на физико–механические и эксплуатационные свойства эластомера в радиационно–химических процессах в присутствии наночастиц;

- изучить влияние ионизирующего γ –излучения на структурную морфологию композитных систем, синтезируемых на основе БНК и металлооксидных наполнителей;
- разработать высокоэффективный технологический процесс вулканизации, оптимизировать рецептуру и параметры новых материалов, с учетом проведенных исследований, на основе бутадиен нитрильного эластомера в присутствии нано оксидов металлов с высокими реологическими, физико–механическими, электрическими и эксплуатационными свойствами.

Объект и методы исследования. Объектом диссертационной работы выбран бутадиен–нитрильный каучук (БНК), продукт сополимеризации бутадиена и акрилонитрила. В качестве активатора были использованы три вида оксидов металлов ZnO (20–25 нм), Al_2O_3 (20–30 нм) и ZrO_2 (20–30 нм). В качестве ускорителя, сшивающего агента, сенсibiliзатора и наполнителя в радиационно–химических процессах применяли низкомолекулярные хлорсодержащие, триазиновые соединения и технический углерод. Режимы и способы получения нанокompозитов из порошков оксидов металлов описаны во второй главе диссертации. Для активации процесса радиационно–химической вулканизации под действием γ – излучения (Co^{60}) использовали установку MRX– γ –25M.

В работе использованы комплексные физические и химические экспериментальные методы. Структурные параметры пространственной сетки композита судили по данным золь–гель анализа, кинетические параметры процесса вулканизации по вязкости Муни (реометр Monsanto 1500S), реологические свойства по теории Флори–Ренера и формулам Марка–Ховингга (Ubellode VPJ–2). Спектрологическими методами (СЭМ, РФА, УФ–ВИД, ИК Фурье и ЭПР) изучены изменения в результате воздействия радиации, температуры и термоизлучения на композиционный материал, механизм

построения, морфологический анализ вулканизата. Для определения теплофизических свойств эластомера использовали методы ТГА/ДСК. Электрические свойства полученных нанокомпозитов, определяли с применением измерителя иммитанса E7–20 (RLC). Механические свойства вулканизатов, а также старение в различных агрессивных средах изучали на универсальном тестере, в соответствии со стандартами (ASTM и ГОСТ).

На защиту выносятся следующие основные положения:

1. Результаты исследования по выяснению роли наноксидов металлов (ZnO , Al_2O_3 и ZrO_2) хлорсодержащих, эпоксидных, триазиновых соединений в процессе радиационно–химической сшивки бутадиен–нитрильного каучука.
2. Результаты исследования по определению порядка эффективности оксидов металлов (ZnO , Al_2O_3 , ZrO_2) в качестве активатора в процессе вулканизации бинарных и квазисистемах на основе БНК.
3. Результаты исследования по влиянию температуры и ионизирующего γ –излучения на эффективность формирования структуры и морфологии поверхности полимерного нанокомпозита на основе БНК.
4. Разъяснение основных элементов вероятного механизма реакции, протекающей при взаимодействии исследуемых наноксидов металлов и хлорсодержащих ароматических соединений с БНК при радиационно–химической вулканизации.
5. Выяснение эффективности действия пространственной структуры ($C-C$, $C-S_x-C$) на реологические, физико–механические, электрофизические свойства эластомерных материалов.
6. Новые рецептуры эластомерных материалов уплотнительного назначения, работающих в агрессивных условиях, обладающих повышенным уровнем эксплуатационных свойств.

Научная новизна работы. Научная новизна исследования заключается в разработке нового научно–обоснованного технологического решения по модификации бутадиен–нитрильного каучука с участием наноразмерных частиц (ZnO , Al_2O_3 и ZrO_2) и полифункциональных добавок, с использованием радиационно – химической технологии.

1. Разработана новая методика приготовления нанокompозитов сложного состава на основе БНК, наполненных наноксидами металлов под влиянием тепла и ионизирующего излучения.
2. Впервые определена последовательность трех различных наноксидов ZnO, Al₂O₃ и ZrO₂, различающихся шириной запрещенной зоны, в качестве активатора в процессе термической, радиационной и терморadiационной вулканизации, а также взаимосвязь между их структурой и активностью. Влияние наноксидов металлов на процесс вулканизации изучали также в присутствии сшивающего агента (ДСХБ), сенсбилизатора (ДАФСТ), наполнителя (ТУ), пластификатора (мазут:битум) и модификатора (ЭД-5).
3. Впервые изучено влияние нано порошков ZnO, Al₂O₃ и ZrO₂ на структурные, механические, электрические и теплофизические свойства бинарных и квазисистем на основе БНК с применением радиационно-химической технологии.
4. Объяснен вероятный механизм, протекания радиационно-химического структурирования БНК. Установлено, что межмолекулярные взаимодействия в полимере усиливаются при образовании свободных радикалов в межфазном слое, образующихся вокруг наночастицы. В то же время сама наночастица, встроенная в полимер, выступает в роли центра поглощения энергии. Таким образом, поглощение энергии гамма-излучения увеличивает кинетическую энергию наночастиц MeO, что заставляет их образовывать дополнительные координационные связи с низкомолекулярными соединениями в основной полимерной цепи.
5. Показано, что при радиационно-химической вулканизации БНК в присутствии ДСХБ и наноксид металлов в эластомерной матрице протекает межмолекулярная реакция с образованием химической связи типа C-C и C-S-C. Наличие активных -SO₂Cl групп в ДСХБ влияет на механизм процесса сшивания. Выявлено, что активирующая способность наноксидов металлов зависит от ширины запрещенной зоны и их активности по отношению к хлору в ионной или радикальной форме.

6. Впервые изучено влияние сенсibilизатора 2, 4-диамино-6-фенил симм триазина (ДАФСТ) на структурные параметры сетки радиационных вулканизатов БНК в присутствии наноксидов металлов.
7. Показано, что радиационно – сенсibilизирующий эффект сенсibilизатора ДАФСТ, обусловлен наличием связей $C=C$ в имидных циклах, что преимущественно образует свободные радикалы и латеральные связи между молекулярными цепями БНК при ионизации и может способствовать высокой степени сшивки при существенно сниженном уровне дозы облучения.
8. Установлено, что при радиационно-химической вулканизации БНК, с участием наноразмерных оксид металлов увеличиваются физико-механические показатели эластомерных материалов. Появление новых прочных химических связей обеспечивают стойкость к тепловому старению и динамическую выносливость при многократном растяжении в жидких средах эластомерных материалов.

Теоретическая и практическая ценности работы. Материалы исследования и полученные обобщенные результаты могут быть использованы в рамках научных исследований и теоретических знаний.

Установленные закономерности влияния наноксидов металлов на физико-химические свойства БНК и свойства вулканизатов позволяют осуществить целенаправленный выбор нанопорошков оксидов металлов и реакционноспособных низкомолекулярных соединений, с учетом требований к конечному изделию. Показана возможность улучшения технических свойств смесей и эластомерных материалов на основе БНК, предназначенных для работы при повышенных температурах и в условиях сложного динамического нагружения. Результаты исследования радиационно-химической вулканизации в присутствии наночастичного активатора, сшивающего агента, сенсibilизатора, пластификатора и наполнителя позволяют получить эластомерные материалы, превосходящие серные по физико-механическим свойствам. На основании полученных результатов определён состав эластомерного материала уплотнительного назначения, устойчивого к износу в морской воде и масляном

растворе при температурном интервале 80–120°C, а также к воздействию многочисленных деформаций и динамических нагрузок.

Научная новизна и техническое решение работы защищены патентом Республики Азербайджана (**№ İ 2018 0063**).

Апробация работы. Диссертация опубликована в 5 научных статьях (3 зарубежных, 2 местных), 4 из которых, входят в международные системы индексации EAC (Web of Science и Chemical Abstract System) и закреплена 1 патентом. Всего диссертация отражена в 20 научных работах (5 статей, 1 патент и 14 тезисов).

Основные результаты диссертации представлены и доложены на следующих научных конференциях и семинарах: IX Международная научно-практическая конференция «Актуальные Проблемы Химии» (Баку–2015г.), Республиканская конференция, посвященная 90-летию академика Т. Н. Шахтагинского (Баку–2015г.), X Международная конференция «Ядерная и радиационная физика» (Алматы–2015г.), Материалы республиканской научной конференции «Химия высокомолекулярных соединений, органического синтеза и композиционных материалов», посвященной 50-летию Института полимерных материалов (Сумгаит–2016г.), IV International scientific conference of Young Researchers (Баку–2016г.), X Международная научно-практическая конференция «Актуальные Проблемы Химии» (Баку–2016г.), XX Республиканская научная конференция докторантов и молодых исследователей (Баку–2016 г.), IX Бакинская Международная Мамедалиевская конференция по нефтехимии (Баку–2016), XI Международная конференция «Ядерная и радиационная физика» Международная конференция «Ядро–2017» (Алматы–2017г.), I International scientific conference of young researchers (Баку–2017г.), XIV Международная научная конференция молодых ученых «Молодежь в науке – 2017» (Минск–2017г.), XVI Курчатовская междисциплинарная молодежная научная школа, посвященная 75-летию юбилею НИЦ "Курчатовский институт" (Москва–2018г.), V междисциплинарный научный форум «Новые материалы и перспективные технологии» (Москва–

2019г.), III Международный научный форум «Ядерная наука и технологии» (Алматы–2021г.).

Исследования проводились в лаборатории Радиационной химии и технологии полимеров Института Радиационных Проблем Национальной Академии Наук Азербайджана (2015–2021). Морфологические особенности полученных композитов изучались в Центре нанотехнологий Бакинского Государственного Университета, термические свойства в Институте Объединенных Ядерных Исследований (г. Дубна).

Общий объем диссертации со знаком, указывающим объем структурных единиц диссертации.

Титульный лист диссертации – 1 страница, оглавление – 3 страницы (3 626 знаков), введение – 11 страниц (19 952 знаков), I глава 31 страниц (50 742 знаков), II глава 27 страниц (23 951 знаков), III глава 37 страниц (42 179 знака), IV глава 26 страниц (24 858 знака), V глава 25 страниц (27 076 знака), основные результаты – 2 страницы (2 884 знака), библиография из 199 наименований – 21 страницы (32 823 знаков), приложение – 1 страница (416 знака) и список принятых сокращений – состоит из 1 страницы (768 знаков) и всего 187 страниц, в том числе 104 страниц только текста (222 720 знаков), 66 рисунков и 23 таблиц. В конце каждого раздела представлены полученные в ходе исследования выводы и результаты.

Во введении обосновываются актуальность темы, цель работы, вопросы, которые необходимо решить для достижения поставленной цели, объекты исследования, научная новизна, основные научные положения, выносимые на защиту. Также, обоснована практическая и научная значимости осуществленного исследования, апробация и публикации диссертационной работа.

Первая глава посвящена, в основном анализу научной литературы. Здесь рассматриваются способы вулканизации эластомеров, которые характеризуются рядом преимуществ, главные из которых состоят в обеспечивании производства эластомерных изделий по более экологичной технологии и в создании изделий с новыми свойствами и улучшенными эксплуатационными характеристиками.

Эффективность использования новых методов обусловлена возможностью создания, высокопроизводительных технологий, где в качестве вулканизационного оборудования используются γ -источники и электронные ускорители. Замена порошков микронного размера в резиновых композициях порошками наноразмерного размера стала общей тенденцией в разработке новых материалов за последние несколько десятилетий, что дало преимущество перед традиционными методами. Межмолекулярное взаимодействие между низкомолекулярными соединениями эластомерных полимеров и наночастицами играет важную роль в формировании химической структуры нанокомпозитов. Уделяется внимание составлению рецептур резиновых смесей на основе БНК с хлорсодержащими соединениями и на разработку технологических режимов вулканизации эластомерных материалов, предназначенные для работы в сложных режимах динамического нагружения в условиях воздействия различных факторов.

Во второй главе излагаются свойства и характеристики использованных объектов исследования, состав и рецептуры резиновых смесей, и технология их изготовления. В разделе описываются методики получения нанокомпозитов на основе БНК и представлена схема проведенной технологии: комбинированной терморadiационной вулканизации эластомерной смеси в электропрессе и на γ -источнике (Co^{60}). В конце главы была представлена информация о методах исследования структуры, химических и физико-механических свойств наноматериалов.

В третьей главе рассматриваются результаты исследования реологических и структурных параметров нанокомпозитов на основе БНК. Изучено влияние наноразмерных порошков оксидов металлов на пластоэластические свойства БНК, в бинарных и квазисистемах. Показано, что введение нанопорошков оксида металлов, оказывает заметное влияние на скорость пластикации полимерных систем. Установлено что, энергия активации хемосорбции с разрывом молекул на радикалы, уменьшается с уменьшением удельной поверхности наночастиц, что совпадает с рядом активности использованных оксидов: $A_{\text{ZnO}} > A_{\text{Al}_2\text{O}_3} > A_{\text{ZrO}_2}$. В результате исследований определено, что при добавлении ДСХБ в систему на

основе БНК улучшаются процессы пластикации. В разделах настоящей главы приведено описание влияния сенсibilизатора 2, 4-диамино-6-фенил симм триазин (ДАФСТ) пластификатора (мазут:битум), технического углерода на структурные параметры сетки и технологические свойства эластомерных смесей в присутствии наноксидов металлов.

В четвертой главе изучены радиационно-химические превращения и механизм процесса сшивания БНК, в присутствии сшивающего агента и наноксид металлов (ZnO , Al_2O_3 , ZrO_2) методом ИК-Фурье и ЭПР спектроскопии. Приведены СЭМ фотографии поверхности нанокompозитов. Также, в этой главе методом рентгеноструктурного анализа изучен размер частиц, полиморфный состав, структура и морфология нанокompозитов. Показаны оптические свойства БНК- ZrO_2 -ДСХБ композитов в видимой и УФ – областях спектра в зависимости от дозы облучения.

Пятая глава посвящена изучению физико-механических свойств композитов на основе БНК. Приведены результаты исследования процесса старения радиационных и терморadiационных вулканизатов в агрессивных средах. Изучено, влияние гамма облучения на диэлектрические и термические свойства нанокompозитов на основе БНК.

ГЛАВА I.
РАДИАЦИОННО–ХИМИЧЕСКАЯ ВУЛКАНИЗАЦИЯ
ЭЛАСТОМЕРОВ В ПРИСУТСТВИИ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ
РЕАКЦИОННОСПОСОБНЫХ СОЕДИНЕНИЙ
(ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР)

1.1. Вулканизация эластомеров с воздействием высоких энергий

Поскольку, технологии развиваются день ото дня, спрос на полимеры с улучшенными свойствами постоянно растет из-за их многочисленных технологических и научных применений. Для достижения целевого применения необходимо адаптировать свойства полимеров под требования конкретной сферы применения. Применение высокоэнергетического электронного облучения для получения эластомерных материалов и модифицирования их физико–химических свойств с целью улучшения эксплуатационных характеристик представляет особый интерес уже более 50 лет.

Было опубликовано достаточно много статей [70, с.44], [106, с.3–7], [82, с.941], [129, с.199] так же, доступны несколько книг [26, с.102–107], [34, с.96–103], [133, с.24–28], которые, охватывают тему высокоэнергетического облучения полимерных материалов. Вулканизация и модификация эластомеров с помощью ионизирующего излучения является потенциальным и перспективным методом для разработки новых материалов, а также, для улучшения свойств изделий, применяемых в резиновой промышленности [132, с.11]. По результатам анализов и экспериментов, радиационный метод не только отличается простотой, но и имеет определенные преимущества перед традиционной химической (при воздействии тепла и химических агентов) вулканизацией [62, с.371]. *Во-первых*, радиационная вулканизация является наиболее экономичным методом, поскольку, для получения эластомерных материалов не требуется ввод химических инициаторов. Чистота полученного эластомера, без побочного продукта не

требует сложных стадий очистки и является экологически чистым процессом. Во-вторых, вулканизация проводится при низких температурах и давлениях, и не требует исключения влаги, воздуха и других примесей, что необходимо для альтернативных методов с участием серы или пероксида. В-третьих, степень сшивания пропорционально зависит от дозы облучения и их свойства можно изменять без изменения рецептуры, что, следовательно, позволяет изготавливать изделия из одного сырья с различными физико-механическими свойствами.

Кроме того, есть ряд эластомеров, для которых неизвестны эффективные вулканизирующие агенты из-за отсутствия двойных связей или же требуется длительное время для вулканизации (СКТ, СКФ, СКЭП) [110, с.25].

Существует три типа промышленных источников высокоэнергетического ионизирующего излучения, такие как Co^{60} , излучающие γ -кванты (1.17–1.33 МэВ), Cs^{137} источники рентгеновских лучей (0,66 МэВ) и ускорители электронного пучка (с энергией в диапазоне от 0,1 до 12 МэВ) [71, с.46], [105, с.6]. По сравнению с электронным излучением, γ -лучи имеют высокий эффект проникновения при более низкой мощности дозы, а мощность типичного γ -излучателя приблизительно от 5 до 20 кГр / ч., тогда как ускорители электронов могут обеспечивать мощность дозы в 10000 раз выше. Из-за огромные разницы в мощности дозы, время облучения также сильно различаются.

Об эффективности радиационной вулканизации различных эластомеров можно судить по радиационно-химическому выходу сшивания (G-фактор), который равен числу мономерных звеньев каучука, сшитых при поглощении 100 эВ энергии [134, с.244]. По изменению G-фактора можно определить молекулярную массу, вязкость каучука и содержания геля, в том числе количество конкретных газообразных материалов, выделяющихся во время воздействия [68, с.60].

Вследствие радиационного влияния на полимер происходит расщепление основной цепи или сшивание полимерной цепи, в результате этого изменяется молекулярная масса каучука. Большая часть ранних теоретических выражений,

касающихся влияния радиационных процессов на изменение молекулярной массы, были получены авторами Чарльзби [68, с.18] и Кузьминский [25, с.21].

К эластомерам, с повышенной склонностью к радиационному сшиванию, относятся карбоцепные (бутадиеновые, бутадиен–нитрильные) и гетероцепные (поливинилсилоксановые) каучуки, содержащие боковые винильные группы. Наоборот, эластомеры имеющие ароматические ядра в цепи, например, стирольные каучуки, плохо вулканизируются или подвергаются разложению под воздействием лучей [75, с.868]. Так же, наличие ненасыщенности в полимерной цепи может усиливать эффекты и увеличивать выход сшивки. Например, натуральный каучук (цис–1,4–полиизопрен) является ненасыщенным полимером и легко сшивается при облучении в вакууме гамма–лучами или электронным пучком [78, с. 69].

Атмосфера, в которой материал подвергается воздействию лучей, также влияет на эффективность процесса сшивания полимерных материалов. Известно, что в процессе облучения образуются радикальные частицы, и что каждые два радикала в результате рекомбинации образуют одну поперечную связь. В зависимости от стабильности радикалов может протекать несколько конкурирующих реакций [37, с.66].

Авторами [52, с.21] было изучено влияние воздуха в процессе радиационной вулканизации. Кислород может реагировать с радикалами с образованием пероксидов или гидропероксидов, и в результате увеличивается степень или скорость процесса расщепления, что приводит к деградации каучука. При облучении кислородом композит на основе полипропилена разлагается, а при облучении в вакууме происходит процесс сшивания. Другим примером является, политетрафторэтилен (ПТФЭ), который легко разлагается на воздухе при облучении, тогда как облучение в отсутствие воздуха оказывает гораздо меньшее влияние на механические свойства. Эффект облучения, как правило, усиливается с повышением температуры за счет цепных окислительных процессов и в зависимости от природы полимера может привести к дополнительному сшиванию или деструкции каучука [34, с.181].

При температурах ниже температуры стеклования полимера (T_c), образуется значительное количество радикалов в стеклообразном состоянии, и, как правило, сшивание уменьшается из-за неподвижности в стеклообразном состоянии. При температурах выше T_c тенденция к сшивке обычно увеличивается, хотя процессы расщепления также увеличиваются. Влияние температуры до 150°C на процесс радиационной вулканизации бутадиен-нитрильных, полиизопреновых, силоксановых эластомеров приводит к повышению выхода поперечных связей. Количество поперечных связей оказывает значительное влияние на химические и физические свойства эластомера [131, с.160].

Природа полимера, компонентов вулканизирующей группы и их количественного содержания сильно влияет на процесс радиационной вулканизации. Одним из многоупотребляемым коммерческим полимером является полиэтилен (ПЭ), который был первым полимером, сшитым под воздействием облучения [69, т.249, с.367]. Многочисленные научные эксперименты были посвящены радиационному сшиванию ПЭ. Было показано, что на свойства радиационного полимера вулканизата влияет молекулярная масса, полидисперсность, наличие или отсутствие ненасыщенности используемого сополимера, концентрация и тип наполнителей, температура и доза облучения [82, с. 944]. Сополимеры этилена, такие как этиленвинилацетат (ЭВА) и этиленэтилакрилат (ЭЭА), легко сшиваются при низких дозах ($<50\text{кГр}$) под воздействием высокоэнергетического облучения [60, т.80 с.257]. Наличие сомономерных звеньев, такие как винилацетат или алкилакрилаты (метил, этил и н-бутил) в полярных этиленовых сополимерах, снижает уровень кристалличности композита, и, поскольку большинство представляющих интерес радиационных реакций происходят в аморфной фазе, в результате получают гомогенные каучуки. Процесс сополимеризации за счет возрастания аморфной фазы улучшается, так как увеличивается число сшитых молекул. Физические свойства полиэтилена после облучения меняются по той же тенденции [92 с.745].

Несмотря на то что, в литературе полипропилен (ПП) классифицируется как полимер сшивающего типа, исследования [180, т.60, с.491] показали, что на

ранних стадиях облучения полимер подвергается деградации, но при дозе около 500 кГр происходит гелеобразование, указывающее на образование сшивок. По данным работ, полипропилен подвергается как разложению, так и сшиванию примерно в равных количествах. Было показано, что механическая деградация, возникающая после облучения γ -лучами, не зависит от внешних условий (воздух или вакуум) облучения. Процесс старения в воздухе приводит к снижению свойств, как прочности на разрыв, модуля упругости, удлинения так и термических показателей. Исследователи [143, т.71, с.62] работали над введением вулканизирующих агентов – полифункциональных мономеров, таких как диметакрилат этиленгликоля, триаллилцианурат, триаллилизотиоцианурат, триметилпропантриметакрилат и др. для уменьшения дозы при вулканизации каучука этиленпропиленового каучука (СКЭП). Исследовано, также радиационное сшивание СКЭП с бутил, хлорбутил и бромбутилкаучуками [142, т. 12, с.2431]. Образцы подвергались воздействию радиации в широком диапазоне доз (20–150 кГр). Было обнаружено, что значения твердости и модуля упругости постепенно увеличивались с повышением дозы облучения, в то время, как предел прочности и удлинения при разрыве уменьшались. А также, результаты уравнения Чарльзби–Пиннера подтверждают, что, содержание геля и плотности сшивки увеличиваются в зависимости от дозы облучения. Композиты на этой основе имеют более высокую термостойкость по сравнению с исходным образцом СКЭП.

При радиационной вулканизации каучука на основе БСК и БНК, для достижения нужной плотности сшивания, а также для того, чтобы избежать повреждения полимерных цепей при высоких дозах облучения в смесь, также добавляют небольшие концентрации полифункциональных сшивающих агентов. В работе [157, с.235] исследовался композит, содержащий различные концентрации триметилпропантриакрилата (ТМПТА) в качестве сшивающего агента. Выявлено, что эластомерные композиты, содержащие небольшие количества ТМПТА при низкой дозе облучения имеют более высокие физико–механические показатели.

Радиационные вулканизаты БСК с участием различных наполнителей имеют хорошую стойкость к истиранию и устойчивость к старению, и широко используются в шинной и автомобильной промышленности, а также для производства подошвы обуви. Смешивание НК с каучуком БСК является одним из способов сочетания хороших свойств двух каучуков, изменения технологических характеристик и снижения стоимости конечного продукта. Кроме того, оба эластомера относятся к типу каучуков, вулканизирующихся под воздействием излучений [151, с.124].

Стоит учесть, что зависимо от метода вулканизации образуются различные типы связи с различными энергиями. Полученные результаты показывают, что чем выше энергия связи, тем больше пористость эластомера и меньше кажущаяся плотность каучука. Физико–механические показатели, теплопроводность в вулканизатах увеличиваются с увеличением энергии связей. Как выяснилось, [35, с.270] радиационные вулканизаты на основе БНК, в котором образуются поперечные углерод–углеродные связи ($E_{C-C}=350$ кДж/моль), более устойчивы к агрессивным средам и обладают высокими эксплуатационными свойствами, чем термические вулканизаты на их основе, в котором образуются полисульфидные ($E_{C-Sn-C} < 270$ кДж/моль), дисульфидные ($E_{C-S-S-C}=270$ кДж/моль) или моносουλфидные ($E_{C-S-C}=285$ кДж/моль) связи.

Учеными, так же было проведено сравнительное исследование физико–механических и термических показателей радиационных и серных вулканизатов на основе НК и БСК [154, с.126–127]. Результаты, показывают, что излучение приводит к повышению модуля упругости на 25–30%, сопротивлению разрыва на 10–15%, а также увеличению показателей твердости.

Недавно была опубликована обзорная статья [87, с.101] о влиянии высоких энергий на фторполимеры. Существует взаимосвязь между воздействием облучения и количеством атомов водорода во фторполимере. Для сшивания фторполимеров, тенденция может быть примерно выражена следующим образом: ПВФ>ПВДФ>ЭТФЭ>ФЭП>ПФА>ПТФЭ. Как правило, чем выше содержание водорода в молекуле, тем выше склонность фторполимера к сшиванию. При

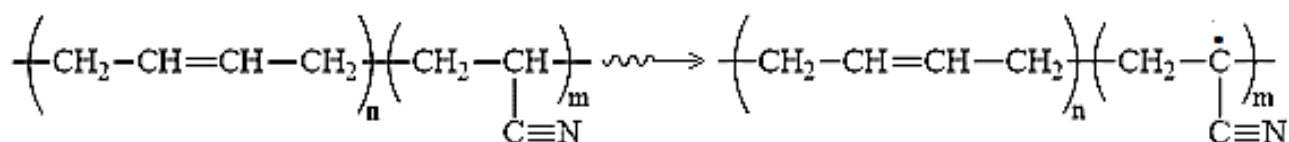
облучении присутствие водорода в системе приводит к дегидрогалогенированию (потеря фтористого водорода, HF). Например, политетра-фторэтилен (ПТФЭ) очень чувствителен как к гамма, так и ЭП облучению, где происходит деградация продукта [89, с.9079] и это качество используется в коммерческих промышленности, с целью уменьшения и контролирования молекулярного веса и кристалличности каучука. Вулканизация радиационным методом эластомерных смесей на основе фторкаучуков с БНК, была изучена в работах [78, с.170, с.172]. Путем радиационной вулканизации этих смесей были получены эластомеры, устойчивые к тепловому старению.

Показано что, полисилоксаны, (полидиметилсилоксан (ПДМС), полифенил метилсилоксана (ПФМС), поливинил фенилсилоксан (ПВФС) и полидифенил силоксана (ПДФС) легко подвергаются сшивке при облучении энергией высокой интенсивности. Установлено, что для силоксановых каучуков сохраняется, та же закономерность, что и для большинства вулканизатов, т.е. изменение свойств происходит в зависимости от дозы облучения и типа образовавшихся поперечных связей. Значительное уменьшение удлинения соединений при разрыве указывает на образование большего числа сшитых молекул в каучуке, что оказывает большое влияние на реакционную способность, физико-химические и термические свойства каучука. Радиационная вулканизация пористых силикатных эластомеров, позволяет существенно повысить эксплуатационные качества резинотехнических деталей и снизить брак на всех стадиях переработки [167, с.127].

Важнейшая технологическая задача для получения эластомеров с требуемыми техническими свойствами может рационально решаться, только тогда, когда будет установлена и сформулирована взаимосвязь между молекулярными параметрами и физическими, физико-механическими и технологическими свойствами полимера. Благодаря исследованиям, задача была в значительной степени решена для каучуков "общего назначения" на основе углеводородных эластомеров с двойной $-C=C-$ связью. Ранее [134, с.118, с.123] методом ИК-спектроскопии изучалась структура и изменение каучуков на основе

БНК, после облучения в вакууме при комнатной температуре. Анализы показали, что при облучении каучука до дозы 250 кГр исчезают двойные связи боковых винильных групп ($-\text{CH}=\text{CH}_2$) и транс виниленовые двойные связи ($-\text{CH}=\text{CH}-$) при дозах выше 200 кГр. При облучении 400 кГр нитрильные группы ($-\text{C}\equiv\text{N}$) не наблюдаются. Кроме того, при облучении БНК наблюдаются новые двойные связи, образующиеся в результате циклизации полимерных цепей, которые возникают в результате присоединения протона к двойным связям цепей каучука. По данным литературы, процесс радиационного структурирования БНК может протекать как с участием заряженных частиц (положительных ионов), так и радикалов.

Нитрильные группы БНК, обладают способностью резонансно стабилизировать свободный радикал, образующийся при отрыве атома водорода и за счёт макрорадикалов, образуются поперечные связи. Также возможно, что нитрильная группа может участвовать сама в процессе сшивания. Следовательно, таким способом могут быть получены эластомерные вулканизаты значительной высокой плотности сшивки. Процесс взаимодействия ионизирующих излучений с макромолекулами БНК схематически может быть представлен в виде следующих фаз:



В работе [82, с.3367], с помощью термогравиметрического анализа (ТГА) проводились сравнительные анализы БНК, сшитого разными методами (серой, пероксидом и излучением). Результаты свидетельствуют о том, что пероксидные и сульфидные вулканизаты, вероятно, из-за окислительные разложения во время сшивания, проявляют низкую термическую стабильность по сравнению с радиационными вулканизатами. Были определены структурные изменения и механические свойства, структурированного серой нитрильного каучука при облучении электронным пучком. Изучались эффекты дозы облучения,

концентрация серы и полифункционального мономера на свойства нитрильного каучука. Предложена кинетическая модель для определения механизма сшивания вулканизаторов, облученных электронными пучками [199, с.264].

Радиационная химия полимеров и ее практическое применение получили широкое развитие в различных отраслях промышленности в республике и в зарубежных странах. Ряд радиационно–химических процессов уже доведена до стадии опытно–промышленного освоения.

1.2. Применение наноксидов металлов в эластомерной технике

В резиновой промышленности, для улучшения механических, тепловых, электрических и эксплуатационных свойств, а также для уменьшения стоимости материала используются различные типы наполнителей. Используемые наполнители, могут быть углеродные, неорганические и биологические [10, с.33]. Как известно, объемная доля, размер частиц и геометрия, качество дисперсии, ориентация наполнителя, в том числе взаимодействие между каучуком и наполнителями влияет на процесс вулканизации и свойства материала [15, с.14], [120, с.29].

Помимо традиционно применяемых микроразмерных частиц, как в научных исследованиях, так и в промышленности, все большее внимания стало уделяться использованию наноразмерных наполнителей. Эти частицы характеризуются небольшими размерами (в диапазоне от 7 до 100 нм), высокими удельными площадями поверхности (между 50 и 380 м²/г) и, как правило, сферическими непористыми структурами [119, с.201, с.206]. Предметами научных исследований стали углеродные нанотрубки, графен, карбонат кальция и металлоксидные наночастицы [7, с.3].

Композиционные материалы на основе эластомеров с участием наноксида металла находят различные применения и способны заменить дорогостоящие ингредиенты [183, с.285; 171, с.16; 156, с.79; 146, с.613]. Такая замена, как правило, приводит к снижению материалоемкости изделий, повышению их

эксплуатационных свойств и, следовательно, увеличению срока службы. Интерес к созданию и исследованию материалов с участием наноксидов металлов, связан с тем, что полученный новый материал обладает особыми электрическими, термостойкими, оптическими, упругопрочностными и механическими свойствами. Имеются ряд работ, посвященных получению композитов с участием наноразмерных порошков оксидов металлов в матрицах эластомеров, полиэтилена, полипропилена, метилметакрилата с целью улучшения целых рядов свойств полимерных композиций [119, с.28, с.78, с.243], [150, с.11, с.16].

К основным оксидам металлов, которые используются в эластомерной технологии, относятся оксиды цинка (ZnO) [123, с.1245; 126, с. 542] железа (Fe_2O_3), циркония (Zr_2O) [83, с.172], силициума (SiO_2), [107, с.879] алюминия (Al_2O_3) [122, с.1373], и магнезия (MgO) [109, с.2931]. Использование наночастиц может привести к образованию в вулканизатах дополнительных связей адсорбционного типа, что приводит к увеличению молекулярной массы и динамических свойств.

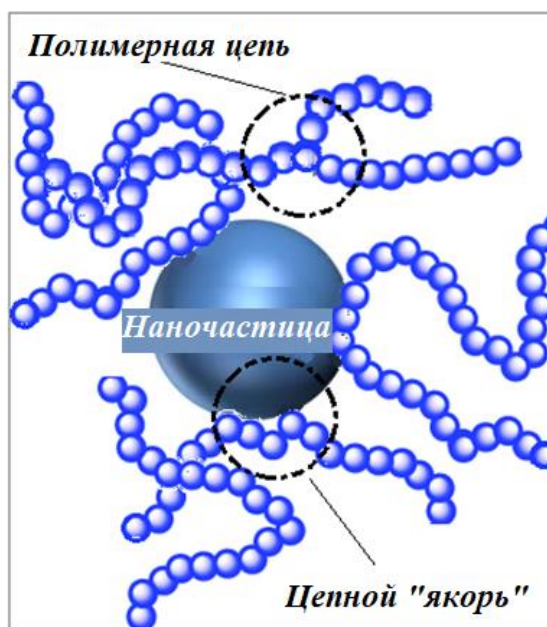


Рис. 1.2.1. Схематическое изображение межфазного слоя, образованного между наночастицами и полимерными цепями

Кроме того, между наполнителем–матрицей образуется «межфазный слой» за счет малых молекул полимера, адсорбированных на поверхности наночастиц (Рис. 1.2.1.), что и влияет на свойства композита.

Оксиды двухвалентных металлов, такие как ZnO, широко используются в резиновой промышленности в качестве активаторов для серной, радиационной вулканизации ненасыщенных каучуков и в качестве сшивающих агентов для карбоксильных эластомеров [93, с.1997].

ZnO обладает интересными физикомеханическими свойствами: электролюминесценцией, катодолюминесценцией, фотолюминесценцией и магнитными свойствами [58, с.4605]. Для получения высокодисперсного нанопорошка оксида цинка используется ряд методов таких как, химическое осаждение из раствора, золь–гель и гидротермальные методы [73, с.3990]. Ученые опубликовали обзорную статью [118, с.2834, с.2846], описывающая различные способы получения нано– и микрочастиц ZnO. Наиболее перспективным и альтернативным методом является гидротермальная техника, где проводят химическое осаждение термически нестабильных соединений в растворах, с дальнейшим их разложением.

Как было уже отмечено, ZnO играет огромную роль в серной вулканизации натуральных и синтетических каучуков, а также как вулканизирующий агент для некоторых групп, как –Cl, –COOH и др. Важной функцией ZnO является регенерация ускорителя по мере протекания реакции вулканизации и способность повышать эффективность процесса сшивания. Будучи мощным активатором, ZnO вступает в реакцию с ускорителями и образует особенно активные хелаты цинка, которые затем взаимодействуют с серой, образуя полисульфидные комплексы цинка, а затем связываются с цепями предшественников каучука, образуя сшитые структуры. Механизм реакции сшивания в присутствии ZnO хорошо описан в литературе [79, с.572]. Предполагается, что процесс сшивания происходит посредством образования соли между оксидом двухвалентного металла и карбоксильными группами в соответствии с представленной схемой (Рис.1.2.2.):

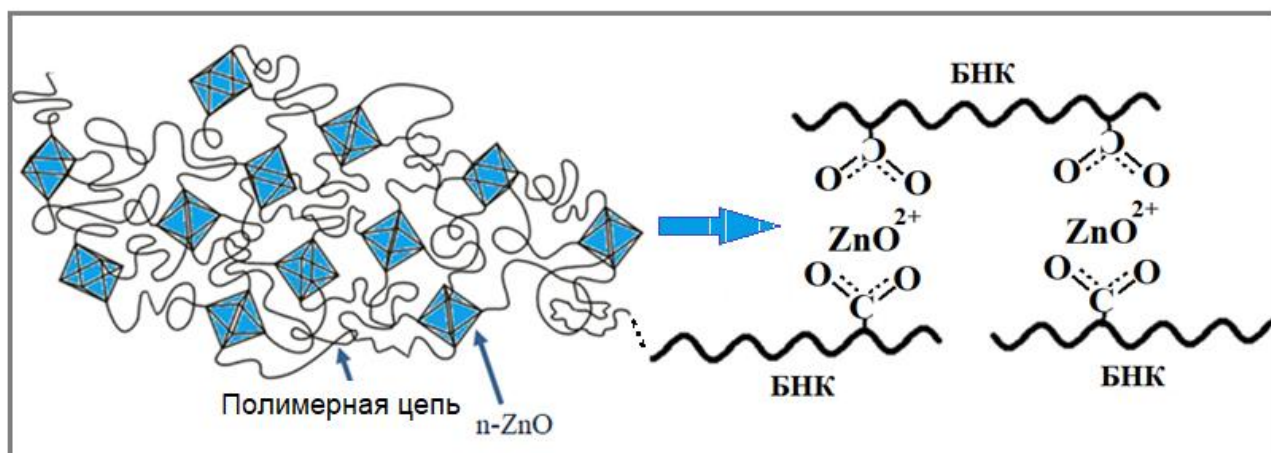


Рис. 1.2.2. Схема механизма реакции сшивания БНК в присутствии ZnO

На взаимодействие между частицами активатора (ZnO) и ускорителя сильно влияют размер, удельная площадь поверхности и кристаллическая структура частиц ZnO, а также их диспергируемость в полимерной матрице. Для оптимизации характеристик вулканизированного каучука, в рецептуре обычно используются наночастицы ZnO 3–5 мас.ч. Наночастицы ZnO обычно получают с удельной поверхностью в диапазоне от 30 до 70 м²/г. Для сравнения заметим, что у традиционно–коммерческого ZnO удельная поверхность равна примерно ~6,0 м²/г. А также, по сравнению с обычным ZnO, наноразмерные ZnO характеризуется относительно большим количеством ионов Zn²⁺, которое участвуют в реакциях и способствуют их ускорению [94, с.214, с.216; 127, с.256].

Итак, из-за низкой удельной площади, лишь небольшая часть микроразмерного ZnO участвует в реакции. В результате чего, большое количество этого соединения остается в вулканизатах и выщелачивается в окружающую среду, которая считается токсичной для живых организмов.

Согласно данным, представленным Европейским Союзом (ЕС), резиновая промышленность каждый год потребляет около 100 тыс. тонн ZnO и других цинксодержащих химикатов. Чтобы снизить использование цинка в резиновых изделиях, ЕС разработал концепцию «Эко Цинк». В связи с этим последние годы производители резиновых изделий ищут технологические методы и химические вещества, которые могут минимизировать концентрацию ZnO в резиновых

продуктах. Последние годы в литературе встречается много работ, посвящённых этой теме и в качестве альтернативы ZnO, предлагается использовать нано ZnO [95, с.223, с.226]. Сообщалось, что сравнимая замена ZnO микронного размера наночастицами ZnO приводит к улучшению свойств резиновой смеси, в частности, стойкости к истиранию и прочности на разрыв.

Авторы [174, с.3081], изучали влияние этих наночастиц (размером 50 нм) на процесс сшивания НК и БНК, как в качестве активатора. Указывается, что при содержании нано-ZnO в количестве 3 мас.ч., улучшается предел прочности при растяжении на 70% для БНК и 80% для НК. Увеличение плотности сшивки и улучшение механических свойств за счет использования нано-ZnO при очень низких концентрациях, также было выявлено для ненасыщенных каучуков. Моттаги и соавторы [154, с.443]. изучили эффективность нано-ZnO при увеличении плотности сшивки смесей НК/БК и НК/БСК при использовании метода равновесного набухания [118, с.1336].

Авторы работы [64, с.2], изучали влияние 5 мас.ч. обычного ZnO и 0,25, 0,3, 0,4, 0,5, 1,2 мас.ч. нано ZnO на характеристику отверждения соединений НК, где обнаружили, что в смесях, содержащих 0,5 мас.ч. нано ZnO, процесс вулканизации протекает быстрее, активатор хорошо распределяется в резиновой смеси, по сравнению со смесями, содержащими 5,0 мас.ч. обычного ZnO. Также было обнаружено, что нано ZnO с концентрацией 0,5 мас.ч. ускоряет процесс вулканизации и увеличивает плотность сшивки. Замена обычного ZnO на нано ZnO увеличивает растяжимость, кроме того, за счет уменьшения количества ZnO снижается стоимость материала.

Одной из существующих проблем этого метода — это сложность гомогенного распределения наночастиц в эластомере. Установлено, что химически не связанные с каучуком наночастицы, действуют как физический модификатор, не изменяя его растворимость и не оказывая существенного влияния на реологические свойства вулканизатов.

Авторы [173 с.194; 174, с.2408] используя лабораторные вальцы, оценили степень дисперсии обычного и наноразмерного ZnO в вулканизатах натурального

каучука (НК). В композитах с нано-ZnO выявлено более равномерная дисперсия, по сравнению с тем образцом, что содержит обычный ZnO. При использовании процедуры смешивания в расплаве, обычно трудно добиться хорошей дисперсии из-за высокие вязкости соединения и сильной тенденции к агрегации частиц. Для решения этой проблемы разрабатываются новые технологии диспергирования и стабилизации наночастиц в полимерной матрице. Введение определенных органических функциональных групп в неорганическую частицу, способствует взаимодействию наполнителя с полимерной матрицей. Этот метод обычно используется для введения частиц кремнезема в эластомерную смесь, но он также может применяться для улучшения взаимодействия каучука с другими наночастицами оксидов металлов [195, с.174].

Для большинства электронных устройств, главной задачей является получение достаточно высокого уровня проводимости, что достигается внедрением наполнителей в полупроводник (неорганической, органической или полимерной природы) и созданием композитов. Нанопорошки Al_2O_3 являются полупродуктом для получения катализаторов, диэлектрических, оптических, фотолюминесцентных материалов, электролитических конденсаторов, биоматериалов и материалов медицинского назначения [104, с.336]. Также они способствуют повышению или снижению температуры кипения, улучшению механических и эксплуатационных свойств керамических и полимерных материалов. В литературе описаны различные методы получения наночастиц Al_2O_3 , включая хорошо известные золь-гель и гидротермальные синтезы [193, с.259].

В работе [198, с.1316] были получены нанокompозиты с участием Al_2O_3 , на основе силиконового каучука, для улучшения сопротивления электрическому разрушению, так как, наружные изоляционные материалы, используемые для передачи электроэнергии при высоких напряжениях, со временем подвергаются деградации, старению материала и потере свойств изоляции. Проблему деградации поверхности изоляционного материала можно максимально снизить путем включения неорганических наполнителей к примеру, микро (5–10 мкм) и

нано Al_2O_3 (80 нм) частиц. Кроме того, присутствие нано Al_2O_3 привело к улучшению электрического пробоя, что является важной характеристикой для изоляционных материалов, которые подвергаются воздействию высоких напряжений на открытом воздухе.

Как выяснилось, тепловые и механические свойства модифицированного силиконового каучука не изменяются при низких концентрациях наполнителя. По сравнению с чистым фенилсиликоновым каучуком, при концентрации 0,06 % нано Al_2O_3 , теплопроводность композитов улучшилась до $0,216 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$, а прочность на разрыв до 0,25 МПа [194, с.1033, с.1034].

Известно, что с помощью модификации наночастиц или полимерной матрицы, а также добавления в систему различных стабилизаторов можно преодолеть проблему агломерации, что влияет на ухудшение свойств полученных эластомеров. Авторы [191, с.2302] получали композиты, на основе этилен–пропилен–диенового мономера (ЭПДМ), с высоким содержанием нано оксида алюминия (Al_2O_3). В качестве сшивающего агента (предварительное смешивание проводили при высокой температуре в течение определенного времени) использовали бис–(3–три–этоксисилилпропил) тетрасульфид (Si69) и стеариновую кислоту (СК). Результаты показывают, что частицы нано– Al_2O_3 могут не только хорошо влиять на процесс вулканизации ЭПДМ, а также значительно улучшить теплопроводность композита. По сравнению с традиционными армирующими наполнителями, такими как углеродная сажа (N330) и диоксид кремния, модифицированные композиты с наполнителем нано– Al_2O_3 , имеют отличные механические характеристики и подходят для приготовления резиновых изделий, работающих в динамических условиях с более долгим ожидаемым сроком службы.

Известно также, [83, с.784] что использование небольшого количества наноксида алюминия (50–90 нм), совместно с малеиновым ангидридом, в процессе вулканизации НК, ускоряется сшивание макромолекулы и в значительной степени улучшаются физико–механические свойства вулканизата.

Из-за высоких тепловых и оптических свойств, ZrO_2 считается перспективным наполнителем для эластомерных смесей, применяемых в различных областях промышленности. Кроме того, ZrO_2 считается полупроводником, а при повышении температуры — это свойства улушается.

Авторы [158, с.2] разработали резиновые смеси, на основе ПДМС с нано- ZrO_2 , на лабораторных вальцах с улучшенными абляционными свойствами, которые можно применять для тепловой защиты систем. Присутствие ZrO_2 привело к небольшому увеличению прочности на растяжение и улучшению тепловых и абляционных свойств.

Наноккомпозиты на основе полиакрилонитрила (ПАН) и ZrO_2 были синтезированы путем диспергирования наночастиц методом эмульсионной полимеризации *in situ* без эмульгатора. Термическая стабильность нанокомпозитов ПАН/ ZrO_2 повышалась с увеличением концентрации ZrO_2 , что связано с диспергированием наночастиц в матрице ПАН. Электропроводность нанокомпозитов постепенно увеличивалась с увеличением ZrO_2 . Газонепроницаемость нанокомпозитов ПАН/ ZrO_2 была определена с использованием газопроницаемого измерителя, и было обнаружено, что газонепроницаемость снижалась примерно в 10 раз при увеличении доли ZrO_2 . Это связано с тем, что наночастицы ZrO_2 в нанокомпозитах ПАН/ ZrO_2 создают извилистый путь для предотвращения проникновения кислорода. Электропроводящие нанокомпозиты на основе ПАН/ ZrO_2 могут быть использованы в полупроводниковых приборах [151, с.56].

Авторы изучили [147, с.291] радиационное старение резиновых смесей, на основе БНК и хлорсульфонируемого полиэтиленового каучука (ХСПЭК), с участием наночастиц SiO_2 . Испытуемые образцы подвергали воздействию облучения в различных дозах (100, 200, 300 и 400 кГр). При высоких дозах облучения механические свойства, как и прочность на растяжение, модуль при относительном удлинении 100% и твердость увеличивались, а удлинение при разрыве наоборот уменьшалось. По данным анализов при более высоком содержании наполнителя, у нанокомпозитов ухудшаются все механические

свойства. Это объясняется плохой дисперсией наночастиц SiO₂ в матрице. Кроме того, процесс деструкции полимерной цепи ($R-R \rightarrow R^{\cdot}+R^{\cdot}$) несколько раз увеличивается, а процесс сшивания — снижается [145, с.116, с.118].

В результате рассмотренных работ, можно прийти к выводу, что для получения гибридных органо–неорганических композитов с высоким уровнем дисперсности неорганического компонента, в первую очередь нужно решать задачи, касающиеся совместимости компонента и стабилизации наночастиц наполнителя в полимерной матрице.

1.3. Вулканизация эластомеров с низкомолекулярными соединениями

Вулканизация, это физико–химический процесс, при которой осуществляется связывание (сшивание) макромолекул каучука химическими связями. В результате чего, формируется пространственная вулканизационная сетка. Процесс вулканизации считается заключительным технологическим процессом в резиновой промышленности. Эластомеры не являются термопластами, но при смешивании с подходящими сшивающими агентами, процесс вулканизации осуществляется без затруднений. Комплексные исследования были посвящены изучению химического строения каучука и влиянию типа вулканизирующей группы на химические реакции, протекающие при вулканизации [99, с.1033–1034].

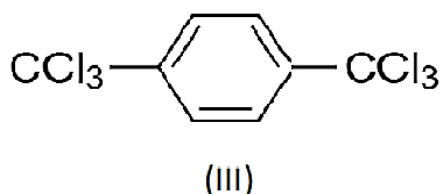
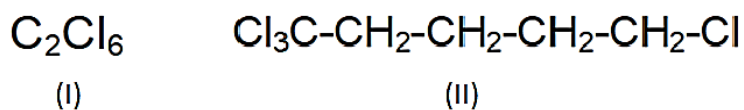
Для получения эластомерных изделий на основе каучуков, в качестве вулканизирующих агентов применяются низкомолекулярные соединения (НС) различных классов, а кинетическая закономерность процесса вулканизации и морфология вулканизационных структур определяются характером распределения этих веществ в объеме эластомера.

Предполагается, что вышеуказанное, связано с солубилизирующей способностью вулканизирующего агента в полярном ядре мицеллы. В результате чего, повышается растворимость вулканизирующих агентов в каучуке и это способствует к их равномерному распределению. Также наблюдается повышение

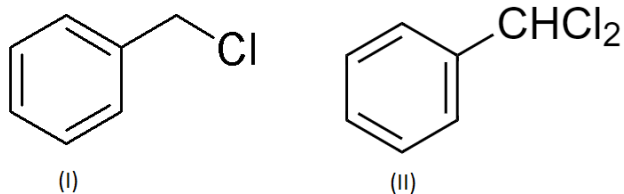
скорости, а энергия активации процесса сшивания каучука снижается [79, с.572, с.573]. В результате введения реакцияспособных функциональных групп ($>SO_2$, $-NH_2$, $>C=O$, $-CONH_2$, $-C_6H_5$, $-COOH$, $-Cl$ и др.) в вулканизируемую смесь, увеличивается преимущество сшивания над деструкцией и может использоваться в качестве сшивающего агента.

В процессе серной вулканизации НК было интересно рассмотреть влияние различных галогенсодержащих соединений, в качестве сшивающих агентов [134, с.201–202]. НК может быть модифицирован хлористым водородом, бромидом, йодидом или фторидом и в результате образуются гидрохлорид, гидробромид, гидроидид, гидрофторид каучука соответственно. Однако, по данным наблюдаемых работ, последние тригалогенидные каучуки представляют только теоретический интерес, поскольку реакция с хлористым водородом является самой дешевой и, безусловно, наиболее осуществимой. Выяснено, что активность вулканизации, зависит от химической структуры ХС, состава и строения эластомера. Авторы впервые для вулканизации каучука применили галогенсодержащие соединения – дисульфохлорид (S_2Cl_2) [192, с.7]. Как после выяснилось [193, с.30, с.142], в зависимости от состава и структуры, органические хлорсодержащие низкомолекулярные соединения, применяемые в качестве вулканизирующего агента, разделяют на три группы:

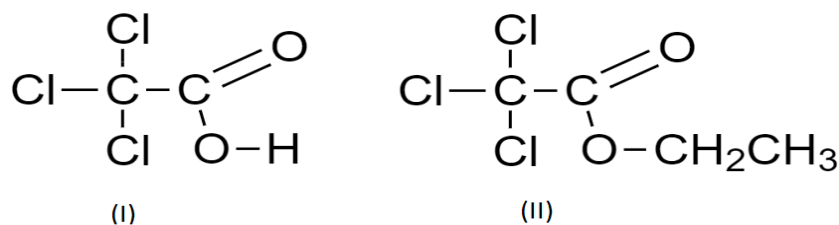
1. Алифатические углеводороды, содержащие одну или несколько групп CCl_3 , например, гексахлорэтан (I), 1, 1, 1, 5 тетрачлор пентан (II), гексахлор-п-ксилол (III).



2. Галогенированные арильметильные производные, содержащие, по крайней мере, один атом хлора метильной группы, например, хлористый бензил (I), хлористый бензиден (II) и др.



3. Соединения, содержащие группу CCl_3 , в сочетании с другой реакционноспособной полярной группой, например, трихлоруксусная кислота (I), этилтрихлорацетат (II) и др.



Эффект сшивания ХС соединениями в большей степени проявляется у насыщенных эластомеров, содержащих подвижный водород у третичного атома углерода. Например, бутадиен–стирольный, бутадиен–нитрильный, натрий–бутадиеновый, цис–бутадиеновый и т.д. каучуках [38, с.239].

Большой экспериментальный материал, был получен в результате исследований и выявлены закономерности вулканизации БСК под действием гексахлорэтана, в присутствии ZnO при 250°C [135, с.34]. При этом образуется хлороформ, а трихлорметильные радикалы (Cl_3), присоединяются к каучуку примерно в разных соотношениях. Образование пространственной сетки свидетельствует о радикальном характере процесса, а бензойная кислота, в свою очередь, способствующая протеканию ионных реакций, не влияет на скорость и степень вулканизации. Обнаружено, что такие хлорсодержащие соединения, как хлорпарафины, хайпалон и нитрит ускоряют хиноидную вулканизацию бутилкаучука [11, с.245].

Для структурирования ЭПК в присутствии галогенсодержащих соединений в качестве вулканизирующих агентов, авторами [117, с.292, с.294] предложены, соединения типа хинонхлоримид, дихлорметилсульфон, трихлорметилметан, сулфонилхлорид, трихлормеламин и др. Следует отметить, что для структурирования каучуков также широко было изучено, действие полигаллоидалифатических соединений пентахлорпропана, октахлор циклопентана. Воздействия полигаллоидметилсодержащих соединений ароматического ряда при структурировании бутадиен–стирольных каучуков, рассмотрено учёными в работе [71, с. 362].

Исследован процесс вулканизации бутадиен–метилвинилпиридиновых каучуков (БМВПК) с хлорсодержащими соединениями [15, с.14]. Пиридиновые группы, в составе каучука, вступают в химические реакции с активными ГС органическими соединениями, например, трихлортолуолом, гексахлор-*n*-ксилолом, тетрахлорхинолом и др., в результате его происходит сшивание полимера. В процессе вулканизации ГС образуются четвертичные аммониевые соли (ЧАС) и вулканизаты становятся настолько полярными, что превосходят обычные серные вулканизаты по стойкости к большинству масел и ко многим другим растворителями, не только при обычных режимах, но и повышенных (150–200°C) температурах. Аналогичным образом, согласно представленным результатам авторов, при вулканизации винилпиридинового каучука с ХС, образуется гетерополярная связь. Согласно данным [28, с.54], применение активных вулканизирующих систем бис–хлорацетата и бензилхлорида позволяют достигнуть хороших показателей по набуханию нитрильного каучука.

Так же, в работе [44, с.73], исследовался процесс получения вулканизатов с высокой работоспособностью в условиях многократной деформации и стойкости к термическим и термоокислительным воздействиям. Авторами цитируемой публикации, была предложена комбинированная вулканизирующая система из полигаллоидных соединений, гексахлор-*n*-ксилол (ГХПК) в сочетании с серой и смолой. Эластомеры из СКН–18М и комбинации наирита с СКН–18М, где вулканизирующими агентами были полигаллоидные соединения, обладают меньшим

теплообразованием и более высокой динамической выносливостью по сравнению с серийными резинами.

Особый интерес представляют работы [162, с.256], в которых изучена вулканизация акриловых каучуков органическими соединениями в сочетании с наноксидом цинка. В качестве вулканизирующего агента, авторы, применяли 4,5-дихлор-2-дихлорметиль-4-циклопентен-1,3-дион (Диктон). Исследования показали, что галогеноорганические соединения в комбинации с оксидом металлом способны вулканизировать акрилатные каучуки, где наиболее эффективными выразилась система ХСПЭ+ZnO. В ряде проведенных работ, изучались особенности структуры и свойств вулканизатов из (БНК) и хлоропреновых каучуков с полигалоидными соединениями [38, с.128]. Изучая свойства вулканизатов из БНК и хлоропренового каучука с полигалоидными соединениями (гексахлорэтилен (ГХЭ), гексахлорцикло-пентан (ГХЦП), ученые установили, что вулканизация БНК в присутствии гексахлорпаракилола (ГХПК) и оксидов металлов даёт возможность получать структуры с более широким спектром поперечных связей и высокой скоростью релаксации напряжения.

1.4. Влияние вулканизационной структуры на физико-механические свойства вулканизатов

Следует отметить, что в резиновой промышленности физико-механические свойства считаются фундаментальными свойствами материала [2, с.14]. Эластомерные материалы с уникальными свойствами, например, способность к высокоэластической деформации в широком интервале температур, особая температурная зависимость модуля упругости, производится не только путем правильно выбранной полимерной матрицы, но и введением нужных наполнителей, пластификаторов и специальных добавок. В результате образования межмакромолекулярных поперечных связей прочность, эластичность, модуль при растяжении, твердость и другие механические характеристики каучука увеличиваются.

При воздействии внешних факторов тип и соотношение формирующий сетки, расположения мономерных групп (линейное, с разветвлениями или в виде пространственной сетки), эластичность полимерной цепи, строение мономерного звена, длина связей зависят от процесса переработки и эксплуатации.

Возможным решением этой проблемы является регулировка надмолекулярной структуры каучука. Изменяя тип или концентрацию сшивающих агентов, а также при воздействии высокой энергией можно изменить тип фазового разделения (мелкодисперсной или грубо-гетерогенной) в свою очередь, увеличить количество поперечных связей и плотность сетки [170, с.15]. Обнаружено, что улучшение состояния дисперсии сшивки по существу эквивалентно увеличению эффективной плотности сшивки, что отражается в топологических характеристиках сети. Многочисленные эксперименты были проведены для изучения зависимости механических свойств от плотности и функциональности сшивки. Результаты показывают, что механические свойства значительно улучшаются с увеличением концентрации сшивки. Недостаточное перемешивание и температурные градиенты во время процесса вулканизации каучука могут вызвать локальные неоднородности плотности сшивки и, таким образом, оказать существенное влияние на механические свойства и характеристики конечного материала [93, с.1998; 124, с.4241].

Несмотря на новейшие технологии, охарактеризовать пространственное распределение поперечных связей в молекулярном масштабе с помощью традиционных экспериментальных подходов остается пока еще трудной задачей [85, с.707; 181, с.3502]. В рамках большинства теоретических моделей считается, что на механические свойства оказывают сильное влияние микроскопические структурные дефекты сети, которые на самом деле присущи топологии сети и могут возникать еще в начале процесса сшивания. Соотношение функциональных групп и механизма протекающей реакции, способствует образованию свободных концов или петель и вследствие чего, снижается частота эффективных узлов сетки, то есть, уменьшается число поперечных связей. Очень сложно получить точную информацию о топологических дефектах, таких как свободные концы

сетки и узел сетки, что необходимо для изучения основ полимерных сетей и отношений между структурой и свойствами. В работе выявлено [177, с.220], что контролирование введения стереодефектов в макромолекулярную цепь позволяет воздействовать на кристалличность полимерного материала и, соответственно, на его физико–механические свойства. Изучение топологических особенностей полимерных сетей с различными плотностями и распределениями поперечных связей широко рассматривается в работе авторов [178, т.52, с.122]. Согласно данным результатов, предел прочности значительно улучшается с увеличением плотности сшивки или степени дисперсии сшивки. Например, предел прочности при деформации равно 3,0 МПа для полимерной сетки, где $n = 3,0$, и это в 15 раз больше, чем у несшитого полимера, где $n = 0,0$.

В частности, изменение механических свойств поперечно–сшитых каучуков на основе ЭПДК и БСК с наполнителями микро– или нано–ZnO рассмотрена в работе [190, с.1154]. Результаты ясно демонстрируют, что изменение предела прочности наполненных вулканизатов БСК и ЭПДК с наполнителями зависит, главным образом, от межчастичного расстояния наполнителей в резиновой матрице. Из–за сложности измерения расстояния между частицами для реальных нанокompозитных каучуков, среднее межчастичное расстояние между частицами определяется расчетным путем. Взаимосвязь между расстояниями частица–частица и предел прочности при растяжении демонстрирует типичное перколяционное поведение. Прочность на растяжение слегка увеличивается с уменьшением расстояния, а затем резко повышается, когда расстояние между частицами уменьшается до критического значения. Возрастание прочности вызвано увеличением числа активных цепей и повышением концентрации поперечных связей.

В работе показано, что состав вулканизирующей группы оказывает существенное влияние на упруго–прочностные и упруго–деформационные свойства, в том числе на термоокислительное старение вулканизатов [75, с.91]. Учитывая тот факт, что по мере увеличения плотности поперечных связей, длина цепей между узлами уменьшается, снижается их способность к растяжению, что

является причиной снижения прочности вулканизата [67, с.156]. Влияния трех различных сшивающих агентов, которые обеспечивают изменение длины поперечной сшивки, были добавлены к ПМК в различных концентрациях. Были исследованы эффекты на ударную вязкость и прочностные свойства вулканизованного полимера. Увеличение длины поперечной цепи привело к снижению свойств, прочности на изгиб и на разрыв, а также к увеличению ударной вязкости.

Важно отметить, что влияние природы поперечных связей на прочность вулканизатов объясняется различиями энергий этих связей. Известно, что энергия связей уменьшается при переходе от $C-C > C-S_x-C > C=N > C-N$ связям [131, с.194]. Принято считать, что распределение длин поперечных связей между соседними узлами в вулканизационной сетке способствует с лёгкостью перегруппировать молекулярные цепи при воздействии механических напряжений. В случае энергетически слабых связей (типа $-C-S_x-C-$, солевых) в условиях растяжения происходит разрыв и восстановление по обменному механизму, что способствует диссипации местных перенапряжений, облегчается ориентация, следовательно, и кристаллизация цепей полимера.

При серной вулканизации с участием ускорителей можно получать эластомерные материалы с разными типами связей, от углерод-углеродных до полисульфидных. Нужно отметить что, на сульфидность связей влияют тип и количество применяемых ускорителей [99, с.1401], [100, с. 1033].

Явление «перегруппировки» полисульфидных поперечных связей в карбоксил содержащих каучуках показана в работе [23, с.186]. Однако, в таких системах большую роль играет лабильность узлов сетки и на механические свойства каучука влияет количество концентрации постоянных и лабильных узлов. Показано, что варьированнык деформационные сдвиги при различных температурах по-разному влияют на механическое поведение материала. При испытании эластомера на основе сополимеров этилена и α -олефина, лабильность узлов повышением температуры до 70°C практически не влияет на прочностные свойства материала.

В работе [52, с.30, с.31] показано, что большинство полисульфидных связей в серных вулканизатах на основе СКИ с дифенилгуанидина (ускоритель вулканизации), разрушается после смешивания с трифенилфосфином, но их прочность при этом не меняется.

На основании полученных данных, автор делает выводы что, ухудшение прочностных свойств не зависит от типа энергии ($-C-S_x-C- > -C-C-$). Однако, следует отметить, что в работе не оценивались процессы модификации и деструкции цепей, формирующихся во время обработки. В то же время, метод вулканизации может существенно влиять на свойства каучука. В работе [138, с.299] на примере серного вулканизата, подвергнутого в последствии γ -облучению было показано, что высокая статическая прочность достигается при наличии в вулканизате определенного количества слабых и более прочных связей.

В вулканизатах, образованных одним типом связи, прочность, определяется долей эластической эффективной части сетки. К примеру, образованные трехмерные сетки при радиационной вулканизации приводят к определенным напряжениям в структуре вулканизата [37, с. 9]. Термостойкие $-C-C-$ связи, необратимо фиксируют эти напряжения, а легко перегруппировывающиеся при температурах полисульфидные связи, способствуют протеканию релаксационных процессов, в результате чего возникает сетка без сильных внутренних напряжений.

Авторы [39, с.119] считают, что не энергия поперечных связей, а распределение связей вдоль цепи определяет прочность вулканизатов. Предположение автора, состоит в том, что в то время как для перекисной и радиационной вулканизации характерно случайное распределение связей вдоль цепи, то для серной (с ускорителями) вулканизации характерно близкое расположение поперечных сшивок, в результате чего возрастает их функциональность. Последнее обстоятельство и обеспечивает упрочнение на молекулярном уровне.

Особый интерес ученые проявляют к механизмам вулканизации и составу вулканизацией группы. Базовые эластомеры, такие как, натуральный каучук (НК),

полихлоропрен (ПХ), изопреновый каучук (ИК), гидрированный нитрильный каучук (ГБНК) и полиуретан (ПУ) были изучены авторами [85, с.270] для выяснения связи, между структурой вулканизатов и их прочностными свойствами. Как уже отмечалось выше, для всех типов каучуков и вулканизирующих систем сопротивление разрыва зависит от степени поперечного сшивания. По сравнению с полихлоропреновым каучуком, у смесей на основе НК обычно наблюдается повышенная прочность на разрыв. Для ненаполненных вулканизатов НК, независимо от природы вулканизирующей группы, было показано, что увеличение концентрации поперечных связей ведет к снижению гистерезисных потерь.

Модификация полимерных цепей, с образованием изомерных, циклических и боковых групп приводит к уменьшению молекулярного веса сшитого каучука и увеличению гистерезиса. Установленные зависимости гистерезисных свойств вулканизатов от параметров их структуры согласуются рядами авторов [40, с.183].

Ряд авторов для улучшения прочностных свойств смесей бутадиен нитрильного каучука (БНК) использовали марки каучука, с более высоким содержанием акрилонитрила (АН) (до 41 %), с высокой вязкостью по Муни и молекулярной массой [91, с.194]. Используя ПХК с более высокой молекулярной массой, а также уменьшив количество наполнителей в смеси эластомера, можно увеличить предел прочности при растяжении. Указанные условия применения позволяют получить те же результаты и для ПХК.

Таким образом, результаты исследований показали, что соотношение вулканизирующего агента и ускорителя вулканизации, а также метод вулканизации оказывают существенное влияние на структуру и природу поперечных связей вулканизата.

Определение параметров пространственной сетки каучука позволяет делать выводы о динамической выносливости вулканизата и эксплуатационных свойств резин при повышенных температурах под воздействием многократных деформаций.

1.5. Электрические свойства эластомерных материалов

Широкое использование резины в качестве изоляционного материала, в основном для кабелей, является результатом сочетания хороших электрических свойств и высокой гибкости. Каучуки не относятся к тому же классу в электрическом отношении, что и специальные диэлектрики, такие как полиэтилен и полистирол, но во многих отношениях они превосходят большинство широко используемых диэлектриков.

Большинство эластомерных изоляторов изготавливают из НК, хотя в настоящее время также используют поливинилхлорид и некоторые синтетические каучуки, которые применяются в медицинской, автомобильной, текстильной, полиграфической, угольной, электронной промышленности, а также в других отраслях.

Для создания и применения композитных материалов, сочетающие в себе различные специфические свойства эластомеров и электрические свойства присущие диэлектрикам, полупроводникам и проводникам, важно, изучить структуру вулканизационной сетки, дисперсию, в том числе, размер, форму и совместимость наполнителей с полимерами, поскольку межфазная адгезия отразится на их рабочих характеристиках [128, с.22]. Вулканизаты, имеющие хорошую адгезию к подложке, хорошую термостойкость, высокую температуру стеклования и низкое поглощение влаги, можно применять в качестве диэлектрического материала для высоковольтной системы изоляции. В предлагаемой обзорной статье [95, с.42, с.48] описаны электрические свойства различных эластомерных материалов в процессе их производства и эксплуатации. Автор счел необходимым, систематизировать и проанализировать имеющийся материал по данному вопросу, накопившийся за последние годы в зарубежной литературе.

Эластомеры, как и большинство, полимеров являются диэлектриками и обладают очень низкой проводимостью ($\sigma < 10^8 \text{ Ом} \cdot \text{см}^{-1}$), так как у них очень мало свободных заряженных частиц (электронов и ионов). Композитные материалы на

основе каучуков, в зависимости от характера электрического поля, характеризуются следующими основными электрическими свойствами: удельное объемное и поверхностное электрическое сопротивление, обратная им величина – проводимость, диэлектрическая проницаемость, диэлектрические потери, электрическая прочность, статическая электризация и электретное состояние полимера.

Как известно, под влиянием внешнего электрического поля происходит поляризация и внутри макромолекулы возникает собственное электрическое поле, благодаря которому в нем ослабляется воздействие внешнего поля. Это объясняется диэлектрической проницаемостью, показывающей, во в сколько раз сила взаимодействия двух зарядов в диэлектрике меньше, чем вакууме [5, с.173]. Другими словами, когда диэлектрическая проницаемость больше, то в электрическом поле будет больше поляризации.

Как выяснилось из работ, [12, с.28, с.32] состав и рецептура эластомера влияет на электрические свойства материала. Основой эластомеров являются каучуки или комбинация каучуков, имеющих широкий диапазон значений удельного объемного сопротивления $7.5 \cdot 10^9 - 2 \cdot 10^{15}$ Ом·см, тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta = 0,002 - 0,35$, диэлектрической проницаемости $\epsilon = 2,0 - 10$. Электрическая проводимость каучука зависит от типа носителей зарядов (электрон, ион, и т.д.) и их дисперсности в эластомере. Кроме того, наличие дипольного момента мономерного звена, степень кристалличности эластомера и степень ориентации макромолекулы, воздействие внешних факторов могут изменить значение электрической проводимости [5, с.43].

По результатам проведенных исследований [168, с.50] было выявлено, что участие низкомолекулярных соединений влияет на диэлектрические потери. Исследовано, что диэлектрические свойства эластомеров в значительной степени определяются так же, наличием, характером и концентрацией полярных групп в макромолекулах. Например, присутствие галогенных, гидроксидных, карбоксидных и т.д. полярных групп в макромолекуле ухудшает диэлектрические свойства. Полимеры с гидроксидными функциональными группами, за счет

диссоциации ионных групп имеют хорошую электропроводимость в водных растворах. Известно что, вулканизованные каучуки, содержащие двойные углерод–углеродные связи, обладают большой диэлектрической проницаемостью, так как поляризуемость ненасыщенных связей выше, чем одинарных у С—С связей [30, с. 44].

Вулканизаты на основе НК, СКС, БНК, ГБНК имеют максимальное значение $\text{tg}\delta$ в температурном интервале от -80 до $+80^\circ\text{C}$ в диапазоне частот 10^{-1} – 10^7 . В жестких каучуках, таких как бутадиен–нитрильных или хлоропреновых каучуках электропроводимость более низкая, чем в эластомерах на основе НК или БК при одинаковой степени наполнения. Температура максимума $\text{tg}\delta$ зависит, главным образом, от подвижности сегментов молекулярных цепей каучука и увеличивается для вулканизатов на основе различных каучуков в следующей последовательности: ПБ, НК, СКС, БНК, ГБНК [155, с.98, с.216].

В работе [168, с.51] исследованы диэлектрические свойства ($\text{tg}\delta$ и ϵ) вулканизатов на основе НК/БНК с участием нано ZnO в интервале температур от -55 до $+40^\circ\text{C}$ и частотах 50, 800, 10^4 , 10^5 , $5\cdot 10^5$ и 10^6 Гц. Дипольные моменты вулканизатов вычисляли исходя из предположения, что каждый атом серы является диполем. В ранних работах было обнаружено, что два максимума на низких и высоких частотах обусловлены поляризацией Максвелла–Вагнера и дипольной ориентацией [186, с.661].

Отметим, что полимерная матрица и наполнитель могут активно взаимодействовать, причем степень взаимодействия зависит от концентрации и размера наполнителя, типа полимера и условий формирования нанокomпозиции. На границе образуется межфазный слой, свойства которого отличаются от свойств наполнителя и полимерной матрицы. Для значительного увеличения электропроводности резиновой смеси, могут использоваться также, наноразмерные оксиды металлов. Известно, что композитные системы содержащие наполнители, такие оксиды как TiO_2 [188, с.1300], Al_2O_3 [179, с.983] и ZnO [94, с.215; 158, с.1337] используются для увеличения диэлектрической проницаемости силиконовых и бутадиеновых эластомеров.

При радиационной вулканизации, диэлектрическая проницаемость остается неизменной, но коэффициент диссипации увеличивается, что вероятно, происходит из-за образования некоторых полярных групп, при облучении образцов в присутствии воздуха. Результаты, полученные в ходе различных испытаний, показали, что полиэтилен (ПЭ), облученный 200 кГр, отвечает всем требованиям, предъявляемым к изоляции силового кабеля, таким как прочность на растяжение, относительное удлинение при разрыве, степень удлинения при испытании в горячем состоянии, диэлектрическая проницаемость и коэффициент рассеяния [130, с.373, с.400].

1.6. Выводы из обзора литературы и обоснование выбранного направления исследования

Анализ рассмотренных в обзоре работ позволяет сделать следующего выводы: получение нанокompозитов методом радиационно-химической вулканизации эластомеров является перспективным направлением где выражается экономическая эффективность уменьшение условий труда, уменьшение загрязнения окружающей среды. При радиационной вулканизации без использования вулканизирующих агентов (сера) пространственная структура создается за счет образования –С–С– связей. Такие вулканизаты обладают высокой стойкостью к механическим напряжениям, теплостойкостью, хорошим сопротивлением к многократным деформациям и электрофизическими свойствами, не способствующим накоплению остаточной деформации.

Для обеспечения наилучших свойств эластомеров в большинстве случаев целесообразно проводить радиационно-термическую вулканизацию с применением активаторов нанопорошков оксид металлов, и сшивающего агента ароматических хлорсодержащих соединений, что позволяет получать нанокompозиты с набором различных поперечных связей. Экономически целесообразно вводить рецептуры нанокompозитов оксид металлов, сшивающих агентов и

сенсibilизаторы, уменьшающие оптимальную дозу облучения, а во многих случаях и улучшающие свойства эластомеров.

Многие галоидосодержащие вещества, являются сшивающим агентом для эластомеров. С их помощью удастся получать нанокомпозиты, содержащие набор поперечных связей: жесткие –С–С– связи, обладающие большой длиной и гибкостью; слабо легко структурирующиеся адсорбционные связи между фрагментами сшивающего агента, связанными с полимерными молекулами и поверхностью наночастиц оксидов металлов; возможность при использовании низкомолекулярных соединений создавать вулканизаты с оптимальным для определенных условий эксплуатации сочетанием лабильных, гибких и жестких связей.

Из всего связанного можно заключить, что с точки зрения свойства нано вулканизатов, экономики и экологии несомненный интерес представляет метод радиационно–термической вулканизации с использованием наночастиц оксидов металлов, хлорсодержащих ароматических соединений, которые могут одновременно играть роль сшивающих агентов и сенсibilизаторов радиационных процессов.

Резюмируя литературный обзор выделяется факт недостаточности исследований в выбранном нами направлении, который носит лишь отрывочный характер и сводится, в большинстве случаев, к констатации фактов.

ГЛАВА II.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1. Объект исследований применяемые материалы и их характеристики

В качестве объекта исследования использовали высокомолекулярный бутадиен–нитрильный каучук (БНК).

БНК, является продуктом сополимеризации бутадиена $[\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2]$ и нитрила акриловой кислоты (НАК) $[\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}]$ в водной эмульсии при 30°C . Помимо придания к каучуку эластомерных свойств, бутадиен в основном участвует в образовании двойных связей при вулканизации. Роль акрилонитрила заключается в снижении растворимости каучука в углеводородах за счет полярной нитрильной группы. Для проведения исследований были использованы БНК марки СКН–40, в котором количество связанного НАК в молекуле составляло 40%. По результатам исследований методом ИК спектроскопии в бутадиеновой части полимера изомерный состав двойных связей в исследованном полимере составлял 1,2 – изомер 14.3%, 1,4 –изомер 14.8% и транс – 1,4 – изомеров 70.9%. Сшивание БНК с низкомолекулярными соединениями влияет на их микроструктуру, молекулярную массу и содержание геля. Поэтому до проведения радиационных–химических процессов в эластомере определяют среднечисленную ($M_n=69$ тыс.), среднемассовую молекулярную массу ($M_w= 226$ тыс.) и полидисперсность ($M_n : M_w=4,1$) каучука.

В качестве *активации* сшивания полимера используем нанопорошки оксида цинка (ZnO , CAS 1314–13–2), оксида алюминия (Al_2O_3 , CAS 1344–28–1) и оксида циркония (ZrO_2 , CAS 1314–23–4). При введении нанопорошков уделяется внимание на размер, дисперсность и чистоту частиц. Наноматериалы Al_2O_3 и ZrO_2 , были приобретены у фирмы «SkySpring Nanomaterials Inc» (Хьюстон, США).

Нанопорошок ZnO продукт фирмы «BOСHEMIE a.s.» (Чешская Республика). Физико–химические свойства наноксидов показаны в табл. 2.1.1.

Таблица 2.1.1.

Химические и физические свойства наноксидов металлов

Характеристика	Наноксиды металлов		
	ZnO	Al ₂ O ₃	ZrO ₂
Молекулярная масса, (г/моль)	81.4	101.96	123.2
Размер частиц, (нм)	20–25	20–30	20–30
Удельная поверхность (м ² /г)	90 – 110	180	330
Истинная плотность, (г/см ³)	5.606	2.9	0.4–0.6
Дисперсность наночастиц (%)	>99.2	>99.9	>99.9

В качестве *сшивающего агента* в процессе использовали 1, 3–ди–сульфохлорид бензол (ДСХБ) [17, с.161], который легко взаимодействует с макромолекулами БНК. ДСХБ, получается взаимодействием бензола с избытком хлорсульфоновой кислоты. Это–бесцветная, маслообразная жидкость которая, растворяется в диэтиловом эфире, ацетоне и спиртах.

Для снижения поглощенных доз в качестве *сенсibilизатора* в процессе радиационной вулканизации были использованы 2, 4–диамино–6–фенил симм триазин (ДАФСТ). ДАФСТ, получается при реакции бензонитрила с дицианидамидом в растворе КОН, при температуре 90–110°С. Растворяется в бензоле и толуоле [22, с.123].

В качестве *модификатора* была применена эпоксидная смола ЭД–5 (ГОСТ 10587–84), как известно, характеризующаяся наличием трехчленного кольца, где вследствие угла создается большое напряжение, что способствует снижению его стабильности. Поэтому, такие соединения вступает во взаимодействие со многими веществами, содержащими лабильные водородные атомы [45, с.105].

В качестве *пластификатора* (мягчитель) использовали битумные продукты, представляющие коллоидную систему, в которой нейтральные нефтяные продукты и нефтяные масла являются диспергированной средой, а асфальтен дисперсной фазой. Битум нерастворим в воде, но полностью или частично растворяется в бензоле, хлороформе, сероуглероде и других органических растворителях. Плотность использованного битума составляет 0,95–1,50 г/см³.

Для облегчения смешения дополнительно использовали остаточный продукт прямой перегонки нефти – мазут, из отечественного парафинного Бакинского мазута с температурой вспышки не ниже 423К, с условной вязкостью 4–6° Е.

Для усиления процесса сшивания в качестве *наполнителя* применили печной (ПЗ24) и канальный (КЗ54) технические углероды (Россия).

Тонкодисперсный порошкообразный технический углерод ПЗ24, получается при термоокислительном разложении жидкого углеводородного сырья при высокой температуре в специальных реакторах (печах).

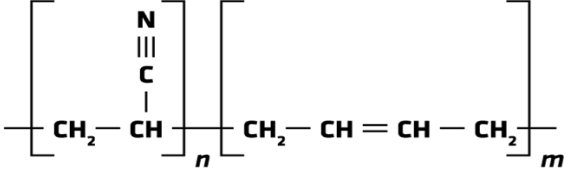
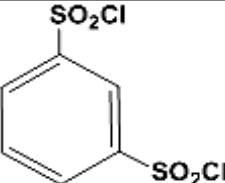
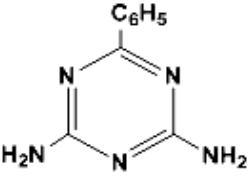
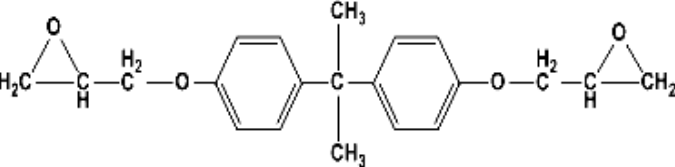
Активный технический углерод марки КЗ54, получают в промышленности диффузионном пламенем при неполном сгорании природного газа или его смеси с маслом в горелочных камерах.

При введении наполнителей в полимерные системы происходит химическое взаимодействие с образованием границ двух фаз, где наблюдается процесс сшивания и образование углерод каучукового геля (УКГ).

Химические и физические свойства используемых материалов представлены в таблице 2.1.2.

Таблица 2.1.2.

Химические и физические свойства используемых материалов

Систематическое название (ИУРАС)	Молекулярная формула	ГОСТ №	Температура плавления °С	Молекулярная масса, г/мол	Плотность, г/см ³	Удельная геометрическая поверхность, м ² /г
Бутадиен-нитрильный каучук (БНК) СКН-40		54556-2011	108	250-350 тыс.	0,98	—
1,3-дисульфохлорид бензол (ДСХБ)		585-47-7	57-60	275.132	1.69	—
2,4-диамино-6-фенил симм триазин (ДАФСТ)		91-76-9	227-228	187.206	1.2	—
Смола эпоксидная-диановая (ЭД-5)		0587-84	154-156	392.876	1,6	—
Технический углерод П324 К354	C_xO_y	7885-86	3547	12,01	1,7	75-82 90-100

2.1.2. Приготовление эластомерных смесей и материалов

Изготовление эластомерных смесей является одним из основных процессов сшивания. При смешивании эластомера с низкомолекулярными соединениями определяют изменение первоначального распределения компонентов в эластомере до такого состояния, при котором концентрация каждого компонента в любой точке объема смеси будет равна или мало отличаться от концентрации этого же компонента в системе.

При течении главной фазы (эластомер) компоненты попадают в области с наиболее высокими деформациями и напряжениями сдвига, возникающими в ней, затем диспергируются, т. е. разрушаются, компоненты переходят из твёрдого состояния в жидкое.

Разработаны модельные композитные системы для изучения влияния низкомолекулярных реакционноспособных соединений (ДСХБ, ДАФСТ, ЭС, ТУ, наноксид металлы) на структурные параметры и физико–химические свойства композитов на основе БНК. Полученные смеси исследовали с целью получения высококачественных эластомерных материалов.

Рецепты эластомерных смесей приводятся в таблице 2.1.3., а также по ходу изложения материала. Для приготовления каждого образца компоненты смеси взвешивались отдельно на электронных весах на 100 мас.ч. каучука. Выбранные концентрации компонентов подтверждены доступной литературой [52, с. 51, с.53].

Эластомерные смеси готовили на лабораторных вальцах, схема которое представлена на рис. 2.1.1. (наружный диаметр 470 мм, рабочее расстояние 300 мм, скорость вращения роликов 24 об./мин.), при температуре вальков 303–313 К. (ГОСТ Р 54554–2011).

Эластомер (БНК) предварительно пластицировали на холодных вальцах в течение 12–15 мин, общая продолжительность изготовления модельных смесей составляла 15–18 мин.

Таблица 2.1.3.
Состав исследуемых систем (1–15)

Поли- мерные системы №	Содержание, масс.ч. на 100 мас.ч каучука														
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
БНК	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Сера	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	0.2	0.2	0.2
ДСХБ	–	4.0	4.0	4.0	–	4.0	4.0	4.0	–	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
ZnO	4.0	4.0	4.0	4.0	–	–	–	–	–	–	–	–	4.0	–	–
Al ₂ O ₃	–	–	–	–	4.0	4.0	4.0	4.0	–	–	–	–	–	4.0	–
ZrO ₂	–	–	–	–	–	–	–	–	4.0	4.0	4.0	4.0	–	–	4.0
П–324	–	–	–	50.0	–	–	–	50.0	–	–	–	50.0	50.0	50.0	50.0
Мазут	–	–	–	3.0	–	–	–	3.0	–	–	–	3.0	3.0	3.0	3.0
ДАФСТ	–	–	3.0	3.0	–	–	3.0	3.0	–	–	–	3.0	3.0	3.0	3.0
Битум	–	–	–	5.0	–	–	–	5.0	–	–	–	5.0	5.0	5.0	5.0

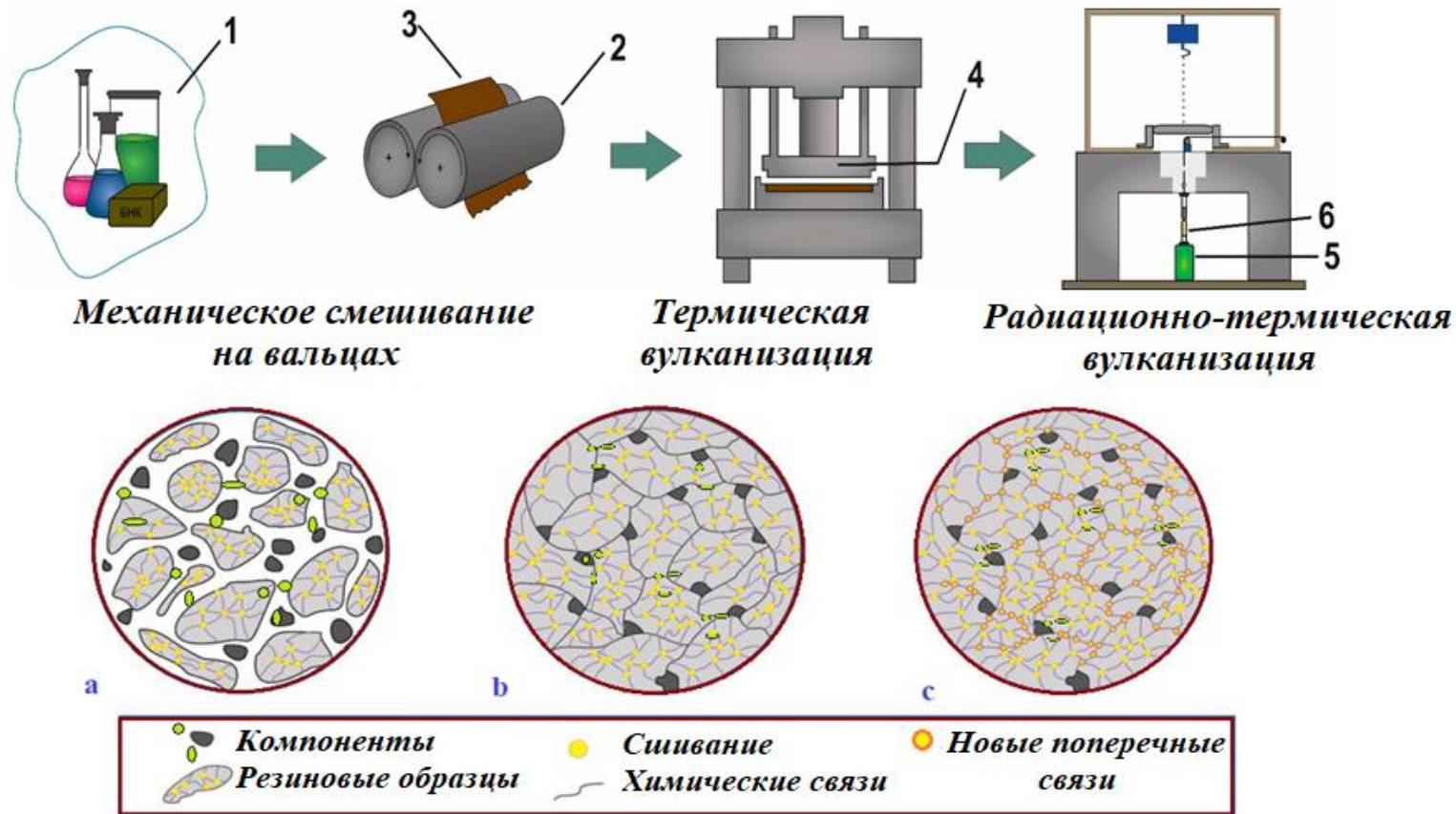


Рис. 2.1.1. Схема процесса термо- и радиационно-термической вулканизаций.

1 – ингредиенты; 2 – вальцы для смешивания компонентов; 3 – резиновая смесь; 4 – гидравлический пресс;
5 – источник Co^{60} ; 6 – ампула с образцами

2.1.3. Технология термической, радиационной и терморadiационной вулканизаций

При выборе оптимальных условий и режима приготовления эластомерной смеси перед нами стояла задача обеспечить не только скорость процесса, но и получить эластомерные смеси высокого качества.

На лабораторных вальцах при температуре валиков 303–313К, СКН–40 предварительно пластицировали в течение 10 мин. Загрузка вальцов составляла 100 г с фракцией $f=1:2$. Готовили бинарные и квазисистемы на основе БНК (мас.ч. на 100 мас.ч. каучука) содержащие ДСХБ, ДАФСТ, ЭС, наноксиды металлов (ZnO , ZrO_2 , Al_2O_3), технического углерода (П324, К354) и без него. Термовулканизацию и предварительный подогрев смесей осуществляли в гидравлическом электропрессе при 423К, затем образцы выдерживали при этой температуре в течение 5 мин. при давлении 300 атм. Размеры плит составляли 600х600 мм.

Для облучения образцов пластинки массой 5 г помещали в стеклянные ампулы и вакуумировали в течение часа до остаточного давления $1,33 \cdot 10^{-1}$ кПа. Радиолиз образцов проводили при комнатной температуре ($T=298K$), в радиационной установке типа МПХ– γ –25М с источником излучения Co^{60} (мощность дозы $D\dot{\gamma}/dt = 4,9$ кГр/с) в дозах 50–500 кГр.

Облучение образцов проводили на Опытном–Промышленном Заводе Национальной Академии Наук Азербайджана. Поглощенную дозу в исследуемых образцах рассчитывали путем сравнения электронных плотностей в дозиметрических системах.

Комбинированной радиационно–термической вулканизацией эластомерные смеси, предварительно прогревали в прессах при 453К в течении 5 мин., вулканизацию проводили с помощью источника ионизирующего излучения Co^{60} (250 кГр). Конструкция примененной для этой цели радиационной установки К–25 описана в (ГОСТ 20716–75). Технологическая

схема процесса вулканизации, осуществляемого термическим, радиационным и терморadiационным методами также описана на рис. 2.1.1 (стр.56).

Процесс сшивание полимерных цепочек при воздействии γ -излучения схематически изображена на рис. 2.1.2.

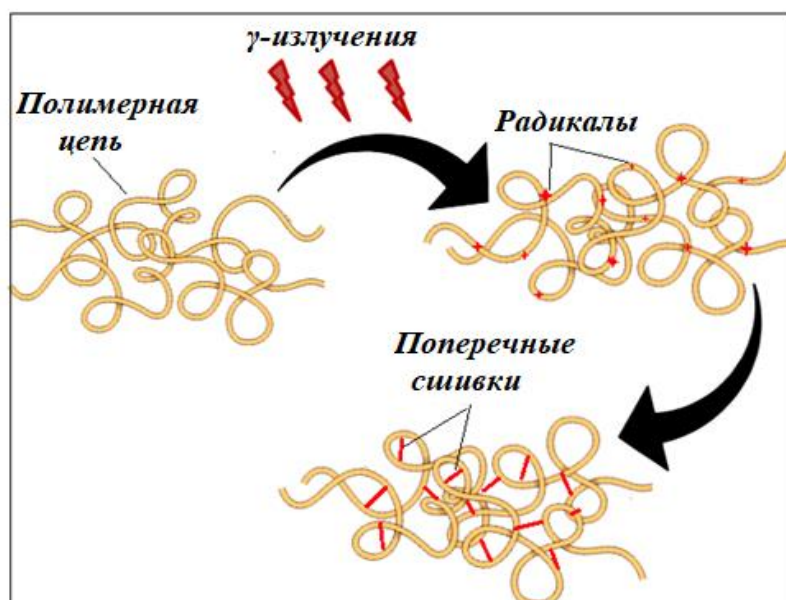


Рис. 2.1.2. Процесс сшивание полимерных цепочек при воздействии γ -излучения

2.2. Методы исследования свойств эластомерных композитов и вулканизатов

2.2.1. Определение реологических свойств эластомерных композитов

В процессе переработки эластомерных композитов каучук может изменять свои свойства текучести под действием различных деформаций и напряжений. Применение реологических методов в резинотехнической промышленности позволяет оценить модули релаксации и поведения резиновых материалов при вулканизации, изучить перерабатываемость технических углероднаполненных каучуков, а также определить их тепловыделение при механическом воздействии. К реологическим свойствам

эластомеров относятся, прежде всего, вязкость, эластичность, пластичность, твердость и жесткость.

Пластичность для эластомерного материала – это способность деформироваться без восстановления после предельного напряжения при различных деформациях. В ходе исследования пластичность как эластомерных смесей, так и вулканизатов определяли с использованием пластимера ПСМ–2 российского производства (ГОСТ 415–75) по следующему уравнению:

$$P=S \cdot R, \quad (2.2.1.)$$

где: P – пластичность композита; S – мягкость; R – отношение остаточной деформации к общей деформации сжатия.

Мягкость рассчитывают по формуле:

$$S = \frac{h_0 - h_1}{h_0 + h_1}, \quad (2.2.2)$$

где: S – мягкость; h_0 – первоначальная высота при 23 ± 2 °С мм; h_1 – высота образца, находившегося под нагрузкой в течение 3 мин.

Отношение остаточной деформации к общей деформации сжатия R определяют по формуле.

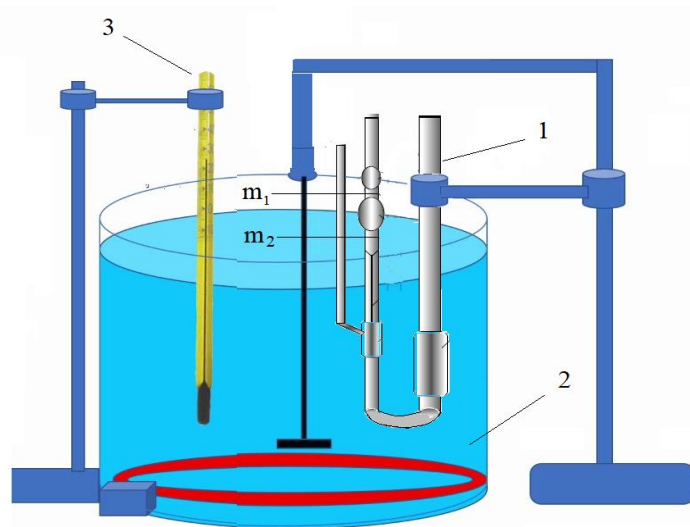
$$R = \frac{h_0 - h_2}{h_0 - h_1}, \quad (2.2.3)$$

где: h_2 – высота образца после снятия груза и отдыха в течение 3 мин. при температуре 23 ± 2 °С, мм.

Твердость – это свойство эластомера, характеризующее его сопротивление остаточной деформации и в ходе эксперимента для определения твердости эластомерных смесей использовали Дефометр (ГОСТ 10201–75). Согласно дефо, жесткость характеризуется нагрузкой, необходимой для сжатия

образца до высоты $\pm 0,1$ мм при 80°C за 30 секунд. Остаточную деформацию рассчитывали, как разницу между высотой образца до сжатия и после восстановления.

Наиболее доступным методом определения *молекулярной массы* полимера является вискозиметрический, основанный на прямолинейной зависимости вязкости от молекулярной массы растворенного полимера. Вязкость определяли на вискозиметре Убеллоде (ВПЖ–2). Процесс также схематично описан на Рис. 2.2.1.



**Рис. 2.2.1. Схема определения вязкости на вискозиметре Убеллоде:
1 – вискозиметр; 2 – водяная баня; 3 – термометр**

В итоге $\eta_{\text{отн}}$ – относительную вязкость, $\eta_{\text{уд}}$ – удельную вязкость, $\eta_{\text{прив}}$ – приведенную вязкость растворов нескольких разбавлений и характеристическую вязкость $\eta_{\text{хар}}$, молекулярную массу композита рассчитывали по формуле Марка – Куна–Хаувинка [24, с.53–55].

$$[\eta_{\text{хар}}] = KM^{\alpha}, \quad (2.2.4.)$$

где: $\eta_{\text{хар}}$ – характеристическая вязкость раствора полимера; M – молекулярная масса растворенного полимера; K – постоянная, характеризующая систему полимер–растворитель.

Вязкость по Муни, характеризует время начала вулканизации и скорость вулканизации. Эти параметры оценивают в соответствии с вибрационным реометром Mooney 1500S марки Monsanto (США) (ГОСТ 10722–84 и 54552–2011). Прибор позволяет определять вязкость на основе вращения металлического ротора, передаваемого образцу резины. Испытания проводили в закрытой камере при постоянном давлении при температуре $100,0 \pm 0,5^\circ\text{C}$ в течение 4 мин. Скорость вулканизации рассчитывали по следующему уравнению:

$$V_c = \frac{100}{t'_{c90} - t_{s1}}, \quad (2.2.5.)$$

где: t'_{c90} – оптимальное время вулканизации, мин., t_{s1} – время начала вулканизации, мин.

2.2.2. Определение структурных параметров вулканизатов на основе золь–гель анализа

Золь–гель анализ использовали для определения структуры сетки в исследуемых эластомерах, а также степени вулканизации. Мелко нарезанные образцы (~0,5 г) помещают в пористый мешок и взвешивают. Затем его помещают в колбу, содержащую 50 мл толуола, закрывают и выдерживают в течение 24 часов. Затем пробирку с образцом встряхивают в шейкере в течение 2 часов. Затем образец извлекают и сушат в термостате при температуре от 50 до 60°C до постоянной массы.

Количество золь–фракции (S)% вычисляют по следующей формуле:

$$S = \frac{m_0 - m_1}{m_0} \cdot 100 \%, \quad (2.2.6.)$$

где: m_0 – начальная масса образца, г; m_1 – масса образца после сушки, г

Количество гель–фракции рассчитывают, как отношение массы сухого остатка к исходной массе образца или по уравнению, $G = 100 - S$.

Степень вулканизации или сшивания (γ):

$$\gamma = \frac{1}{S + \sqrt{S}} \quad (2.2.7.)$$

где: S – количество золь-фракции в сшитом полимере, %.

Молекулярная масса сшитых молекул, ($M_{n\tau}$):

$$M_{n\tau} = \gamma M_c, \quad (2.2.8.)$$

где: γ – степень сшивания; M_c – средняя молекулярная масса цепи.

Количество сшитых молекул на 1 м³ объема, ($1/M_{n\tau}$), моль/см³

$$1/M_{n\tau} = \frac{S + \sqrt{S}}{M_c}, \quad (2.2.9.)$$

где: S – процент золь-фракции; M_c – средняя молекулярная масса цепи.

2.2.3. Изучение числа поперечных связей методом равновесного набухания

По величине равновесного набухания вулканизата можно судит о степени вулканизации резины. В отличие от эластомера, растворяющегося в определенных растворителях, для пространственных полимеров характерно ограниченное набухание, т.е. увеличение веса или объема вулканизата до определенного значения. На величину максимума набухания влияет густота молекулярной сетки, так как с увеличением в вулканизате поперечных связей

исключая разделение макромолекул и их переход в раствор. Таким образом, чем больше степень структурирования, тем меньше максимум набухания.

С целью вычисления степени набухания и равновесной степени набухания из каждого образца вулканизата вырезают прямоугольник и взвешивают на электронных весах. Затем его выдерживают в толуоле при 30°C в течение 24 часов. Массу набухших образцов определяют дважды: сразу после извлечения из растворителя и после сушки в термостате при 60°C в течение 24 часов. Степень набухания в толуоле рассчитывают по следующему уравнению:

$$Q = \frac{P_{\text{наб}} - P_{\text{выс}}}{P_{\text{выс}}} , \quad (2.2.10)$$

где: $P_{\text{наб}}$ – масса полимера после набухания, г; $P_{\text{выс}}$ – масса высушенного образца, г.

В ненаполненных вулканизатах плотность химических связей в макромолекуле рассчитывают по обратной величине степени набухания. Определение объема набухшего каучука в смеси рассчитывают по формуле:

$$V_k = \frac{1}{1+Q} , \quad (2.2.11.)$$

Концентрацию отрезков молекулярных цепей в вулканизате определяют по уравнению Флори – Ренера [87, с.521], моль/см³:

$$\frac{1}{M_c} = \frac{V_{ro} + \chi V_{ro}^2 + \ln(1 - V_{ro})}{\rho_k V_0 (V_{ro}^{1/3} - 0,5V_{ro})} , \quad (2.2.12.)$$

где: V_{ro} – объем каучука в эластомерном композите; V_0 – молярный объем растворителя, м³/моль; χ – постоянная Хаггинса; ρ_k – плотность резины, г/см³
 χ – рассчитывается для каждого образца по формуле Крауса [208]:

$$\chi = 0,37 + 0,52V_k , \quad (2.2.13.)$$

где: V_k – объемная доля эластомера в набухшем образце

Количество активных цепей ($1/M_c'$),

$$\frac{1}{M_c'} = \frac{\ln(1-V_r) + V_r + I V_r^2}{I \rho_k V_0 \left(V_r^{\frac{1}{3}} - \frac{2V_r}{f} \right)} \quad (2.2.14.)$$

где: V_0 – молярный объем растворителя; V_r – объем набухшей резины, μ – константа взаимодействия полимера и растворителя; f – функциональность последовательной связи; ρ_k – плотность каучука.

Плотность цепных связей определяется по следующему уравнению, ν , моль/см³

$$\nu = \frac{\rho_k}{M_c} \quad (2.2.15.)$$

Количество поперечных связей (η_c'), число узлов (j) и абсолютное число сшитых в сетку молекул в 1 см³ вулканизата рассчитывают по числу ($N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$) и плотности каучука (ρ_x) $\rho_{СКН40} = 1020$ кг/м³) по формулам:

Количество поперечных связей (η_c'):

$$\eta_c' = \frac{N_A \rho_x}{M_c} \frac{6,023 \cdot 10^{23} \rho_k}{M_c} \quad (2.2.16.)$$

Число узлов (j):

$$j = \frac{N_A \rho_x}{2 M_c}, \quad (2.2.17.)$$

Число сшитых в сетку молекул в 1 см³ вулканизата (n):

$$n = \frac{N_A \rho_x}{M n_\tau} \quad (2.2.18.)$$

2.2.4. Определение величины радиационно–химического выхода

Об эффективности радиационной вулканизации эластомеров судили по радиационно–химическому выходу сшивания (G–фактор) [70, с. 372, с.385] что равен к числу поперечных связей, образующихся в полимере при поглощении 100 эВ энергии. Радиационно–химический выход полимеров связан с мощностью поглощенной дозы (P) степенной зависимостью и рассчитывают (G) из соотношения:

$$G = kP^n, \quad (2.2.19.)$$

где: P – мощность поглощенной дозы, k – коэффициент размерности, равный $9,6 \cdot 10^9$ молекула, $\frac{\Gamma \cdot \tau}{100 \text{ эВ}}$ моль, n = 0,5 для полимеров.

Радиационно–химический выход зависит от поглощенной дозы и массы мономерного звена и рассчитывают по формуле Чарлезби:

$$G = 9,65 \cdot 10^6 \frac{y_0}{m}, \quad (2.2.20.)$$

где: y_0 – число разрывов полимерной цепи, m – масса мономерного звена.

$$y_0 = \eta'_c / D, \quad (2.2.21.)$$

где: D – поглощенная доза в ед. массы вещества, Γ , η'_c – число поперечных связей.

2.2.5. Определение величины углерод– каучукового геля (УКГ)

О взаимодействии каучуков с углеродным наполнителем судили по величине углерод–каучукового геля. Навески исследуемых вулканизатов помещали в аппарат Сокслета (рис. 2.2.2.) и экстрагировали горячим ацетоном в

течении 72 ч. [14, с.102]. Экстрагирование ацетоном проводится с целью извлечения из каучука полярных компонентов, таких как свободная сера, ускорители, пластификаторы и другие низкомолекулярные вещества, а при экстракции горячим толуолом (72 ч.) извлекается вся растворимая фракция каучука. Нерастворимый остаток сушили при 80°C в течение 24 часов до постоянной массы. Содержание углерод–каучукового геля рассчитывали по формуле, $S_{\text{укг}} \%$:

$$S_{\text{укг}} = \frac{P_{\text{T}} - \frac{V_{\text{ВН}} \cdot P_0}{A}}{P_{\text{а}} - \frac{V_{\text{ВН}} \cdot P_0}{A}} \cdot 100\% , \quad (2.2.22.)$$

где: P_0 – масса исходного образца смеси, кг; $P_{\text{а}}$ – масса образца после экстракции ацетоном, кг; P_{T} – масса образца после экстракции толуолом, кг; $V_{\text{ВН}}$ – содержание в смеси веществ, нерастворимых в ацетоне и толуоле, масс.ч. A – суммарное содержание ингредиентов в исследуемой смеси, масс.ч.

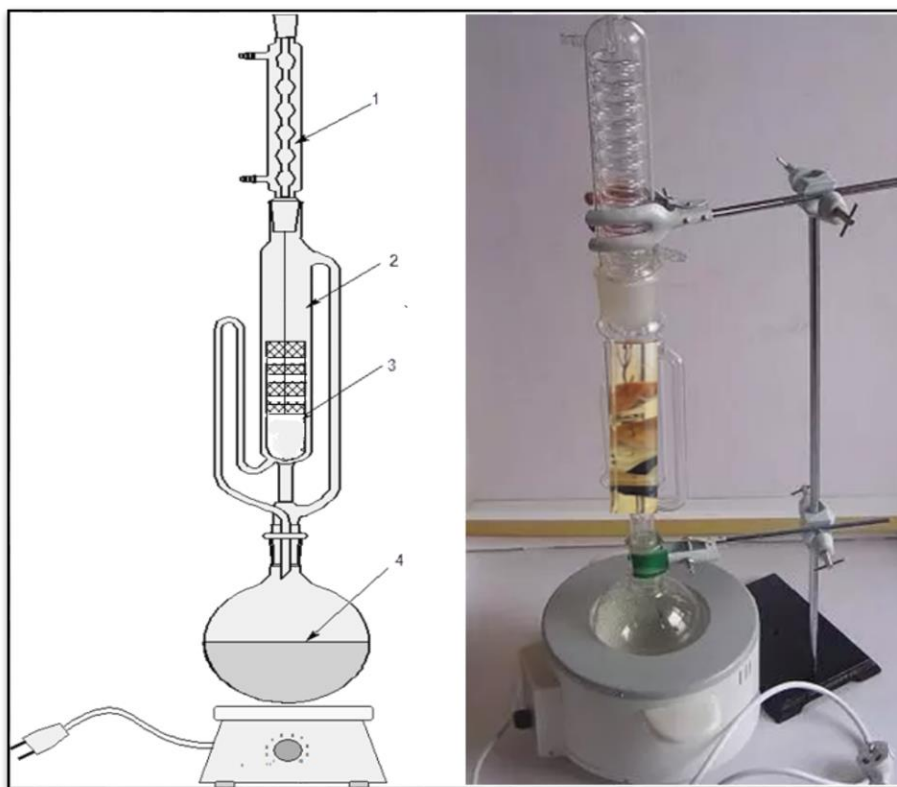


Рис. 2.2.2. Схема и лабораторный аппарат Сокслет для экстракции 1–холодильник, 2–экстрактор, 3–эластомерные навески, 4–растворитель

2.2.6. Определение содержания хлора в вулканизатах методом сжигания кислорода (метод Шенигера)

Метод основан на сжигании каучука в колбе с кислородом и последующем его титровании раствором нитрата ртути (II) в присутствии дифенилкарбазона. Растворите 3,34 г Hg(NO₃)₂ в 2 фарфоровых мисках с 1 мл концентрированной азотной кислоты и 2 мл дистиллированной воды. После растворения азотнокислой ртути ее сливают в колбу (1 л) и разбавляют дистиллированной водой до метки.

Через сутки хранения определяют титр NaCl. Для этого 3 пробы по 5 мг растворяют в 25 мл дистиллированной воды. Добавьте 0,5 мл 0,5N азотной кислоты и 5 капель (0,2 мл) раствора дифенилкарбазона. Затем желтый цвет титруют в течение 2 минут, пока он не станет светло-розовым, который не исчезнет.

Чтобы довести концентрацию раствора Hg(NO₃)₂ точно до 0,02 н, поправочный коэффициент K рассчитывается по следующему уравнению:

$$K = \frac{m}{1,1690 \cdot V}, \quad (2.2.23.)$$

где: m – масса NaCl, мг; V – объем 0,02 н. Hg(NO₃)₂ раствора, использованного для титрования, мл; 1,1690 – количество NaCl, соответствующее 1 мл 0,02N Hg(NO₃)₂ раствора, мг.

Навеску исследуемого полимерного композита массой 5–10 мг (в зависимости от ожидаемого содержания хлора) заворачивают в фильтр и помещают на пластину из платиновой сетки. Раствор Hg(NO₃)₂, используемый для титрования, направляют вверх. Перекись водорода наливают в колбу и заливают кислородом.

Кончик сита воспламеняется и быстро закрывает горлышко колбы. Для разложения H₂O₂ содержимое колбы кипятят 1 – 2 мин, охлаждают и

подкисляют 0,5 н. раствором HNO_3 при $\text{pH} = 2,3 - 2,5$. В условиях опыта проводят контрольные опыты с реактивами, используемыми путем сжигания фильтровальной бумаги. Количество активного хлора (%) в пробе определяют по формуле:

$$[\text{Cl}] = \frac{V_1 - V_2}{m} \cdot K_c \cdot 100, \quad (2.2.24.)$$

где: V_1 и V_2 – ровно 0,02 н $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ пробы и объема раствора, использованные для титрования контрольных растворов, мл; m – масса образца полимера [18, с. 28].

Колориметрический метод применялся также для определения остаточного активного хлора в полимере, что позволяет определять количество хлора с точностью до 0,1% [19, с.19].

$$[\text{Cl}] = \frac{(V_1 - V_2) 0,709 \cdot C}{g} \quad (2.2.25.)$$

где: V_1 и V_2 – ровно 0,1 н объемов раствора AgNO_3 , израсходованного на титрование пробы и контрольных растворов, мл; C – поправочный коэффициент 0,1 н раствора AgNO_3 , g – масса образца полимера, г.

2.2.7. Исследование молекулярной структуры эластомерных композитов методами инфракрасной Фурье– и ультрафиолетовой спектроскопии

ИК–Фурье–спектры записывали на фурье–спектрометре VARIAN 640 FT–IR Fourier в диапазоне $4000-400 \text{ см}^{-1}$. Образцы для анализа готовят в виде тонкого слоя, растворенного в толуоле. Толщина пленки 0,2–0,4 мм [4, с.

220]. Для измерения спектров поглощения использовался УФ–видимый спектрофотометр модели V–650 UV/VIS/NIR.

Прибор определяется с разрешением 0,1 нм в УФ/видимой области и точностью $\pm 0,30$ нм длины волны (ширина спектра 0,5 нм). Одинарная монохроматика, плоская решетка УФ / видимой области 1200 линий / мм, плоская решетка области NIR 300 линий / мм, сборка Черни–Тернера, двухлучевой тип.

Оптическую ширину запрещенной зоны вулканизатов БНК рассчитывали по соотношению уровня:

$$\alpha h\nu = A (h\nu - E_g)^n, \quad (2.2.23.)$$

где: E_g — оптическая ширина запрещенной зоны, α — коэффициент поглощения; A — константа; $h\nu$ — энергия падающего фотона; n — зависит от характера перехода полосы.

Оптическая ширина запрещенной зоны (E_g) оценивается путем экстраполяции линейной части к $(\alpha h\nu)^2 = 0$ на графике зависимости $h\nu$ от $(\alpha h\nu)^2$.

2.2.8. Определение ЭПР радикалов в сшитых эластомерах

С помощью метода спектроскопии электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) можно идентифицировать свободные радикалы в макромолекуле исследуемого полимера.

Измерения ЭПР проводились на спектрометре «Bruker EMX microX» работающем в X–частотном диапазоне, с частотой модуляции $9,8 \cdot 10^9$ Гц, ($\lambda = 3$ см). Образцы для анализа помещались в запаянные кварцевые ампулы диаметром 3 мм и длиной 15–20 см, затем ампулы помещались в аппарат для

исследования. Концентрация парамагнитных центров и g факторы определяли по методике представленной в раоте [52, с.11].

2.2.9. Изучение морфологии поверхности нанокompозитов методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ)

Для определения размера частиц, изучения топографии поверхности, структуры и фазового состава композитного материала был использован Сканирующий Электронный Микроскоп (СЭМ) фирмы CARL ZEISS SMT AG, Германия.

Исследование материалов проводилось в режиме высокого вакуума с использованием детектора вторичных электронов InLens.

Образцы, закреплялись на специальном столике, который может перемещаться в горизонтальной плоскости (X и Y), подниматься или опускаться (Z), поворачиваться и наклоняться. Удельную поверхность оксидов рассчитывали по формуле [43, с.172]:

$$S = \frac{6}{\rho d}, \quad (2.2.24.)$$

где: d – средний размер частиц, S – удельная поверхность, ρ – плотность оксида.

Средний размер наночастиц в матрице был рассчитан по формуле Дебая–Шеррера:

$$D = \frac{k \lambda}{B \cos \theta} \quad (2.2.25.)$$

где: D — диаметр наночастиц, α–константа (0.9), λ– длина волны рентгеновского излучения, B — угол Брэгга

2.2.10. Определение физико–механических свойств вулканизатов

Определение физико–механических свойств резин проводят по ГОСТ у 270. Используемое оборудование, средства измерений:

- прибор для измерения толщины толщиной 0,01 мм,
- диапазон измерения от 0 до 10 мм;
- градуированная линейка 1 мм с диапазоном измерений от 0 до 300 мм;
- универсальная испытательная машина (марка).

Для испытания предварительно готовились гантелеобразные образцы в соответствии ГОСТ–а 269–78 (рис. 2.2.3.).

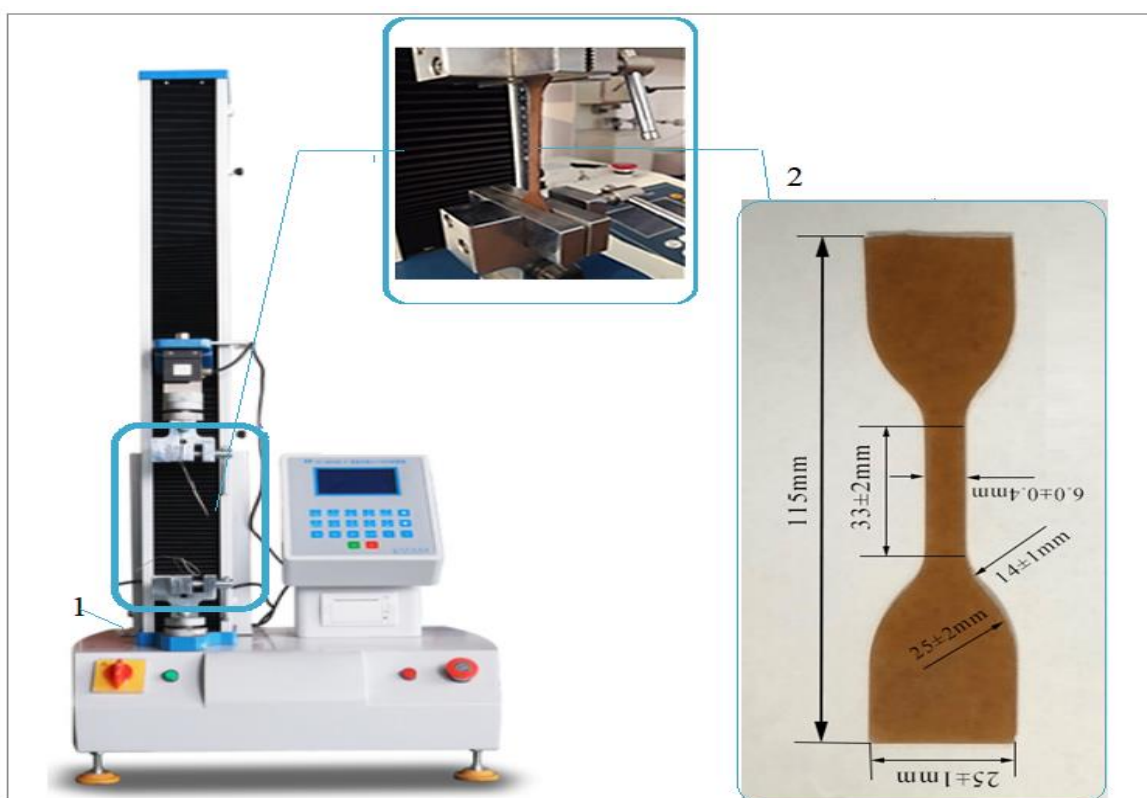


Рис. 2.2.3. Универсальная испытательная машина (1) и лопатка для испытательной машины (2)

Прочность на растяжение и прочностные характеристики: условная прочность, относительное удлинение и остаточная деформация проводились в соответствии со стандартами ГОСТ 262–73; 270–75. Твердость образцов (по Шору А) определяли на твердомере по ГОСТ–у 263–75.

2.2.11. Стойкость эластомерных материалов к воздействию агрессивных жидких сред

Влияние трех различных сред (воздух, морская вода и масляный раствор) на механические свойства композитов учитывалась для воспроизведения условий эксплуатации испытываемых материалов и оценки долговечности используемых материалов. Морскую воду готовят, как описано в методе ASTM D1141. Для определения стойкости этих материалов к агрессивным нефтяным средам были проведены исследования композиционных материалов в морской воде и нефтесодержащих растворах по ГОСТ–у 9.030–74. Образцы в форме гантелей помещали в подходящий раствор в термостат (рис. 2.2.4.) при 423К на 150 ч.

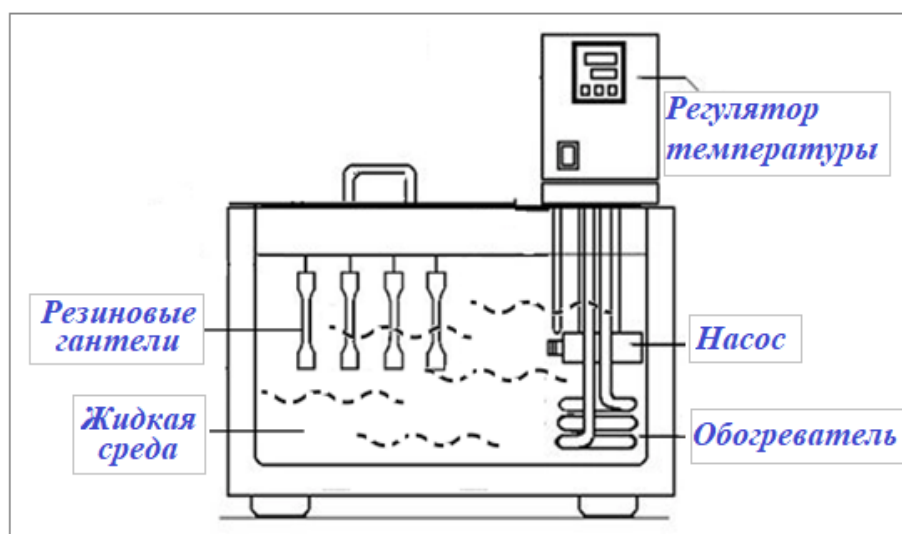


Рис. 2.2.4. Схематическое описание исследования стойкости образцов к жидким агрессивным средам в ультратермостате (УТУ–2.84)

Свойства композитов при старении – это коэффициент старения, характеризующий механических свойств. Прочность на растяжение (K_σ) и удлинение при разрыве (K_ε) рассчитывали с использованием коэффициентов старения и уравнений:

$$K_\sigma = \frac{(\sigma_{q/s} - \sigma_{q/a})}{\sigma_{k/a}} \cdot 100\% \quad ; \quad K_\varepsilon = \frac{(\varepsilon_{q/s} - \varepsilon_{q/a})}{\varepsilon_{k/a}} \cdot 100\%, \quad (2.2.26.)$$

где: $\sigma_{q/a}$ – предел прочности вулканизатов до старения, $\sigma_{q/s}$ – предел прочности вулканизатов после старения, $\varepsilon_{q/a}$ – относительное удлинение при разрыве до старения, $\varepsilon_{q/s}$ – относительное удлинение при разрушении соответственно.

2.2.12. Термические свойства вулканизатов

Теплофизические свойства всех образцов исследовали с помощью Дифференциального Сканирующего Калориметра (ДСК), марки DSC–3 Mettler Toledo в температурном интервале $(-150) \div (+250)$ °С со скоростью нагревания / охлаждения 20°С/мин в азоте (продувка со скоростью 20 мл/мин). Температуру плавления / кристаллизации определяли, как максимум пика соответствующего эффекта на кривой ДСК.

Кроме того, для изучения теплостойкости эластомеров проводили термогравиметрический анализ (ТГА) на дериватографе, фирмы Shimadzu TGA – 50. Температуру для измерений устанавливали в диапазоне от 0°С до 600°С, скорость нагрева 100°С/мин.

Образцы массой 5 мг, предварительно измельчали до крошки и помещали в тигели и проводят анализ в одинаковых условиях со скоростью нагрева 5, 10, 15 и 20°С/мин в соответствии с инструкцией к дериватографу. Определяют температуру начала термодеструкции T_n , а также температуры, соответствующие потере 10, 20 и 50% массы образца полимера – T_{10} , T_{20} и T_{50} [177, с.223].

2.2.13. Определение электрофизических свойств полимерных композитов

Электрические свойства полученных образцов определяли с применением широкополосного измерителя иммитанса E7-20 (RLC) в диапазоне частот от 25 Гц до 1 МГц.

Композитные пленки образцов получали в пресс – форме затем быстро охлаждались. Затем пленки помещали между двумя медными фольгами, после, между металлическими электродами и проводилось измерение частотных зависимостей емкости C и тангенса угла диэлектрических потерь $\tan \delta$. Толщину пленок измеряли толщиномером марки MarCator 1075 R (ГОСТ 23529) составляющая 150–280 мкм. Измерения удельных поверхностных (ρ_s) и объемных сопротивлений (ρ_v) проводились с помощью термометра Е6–13А в соответствии с ГОСТ 6433.2.71 (рис. 2.2.5.).

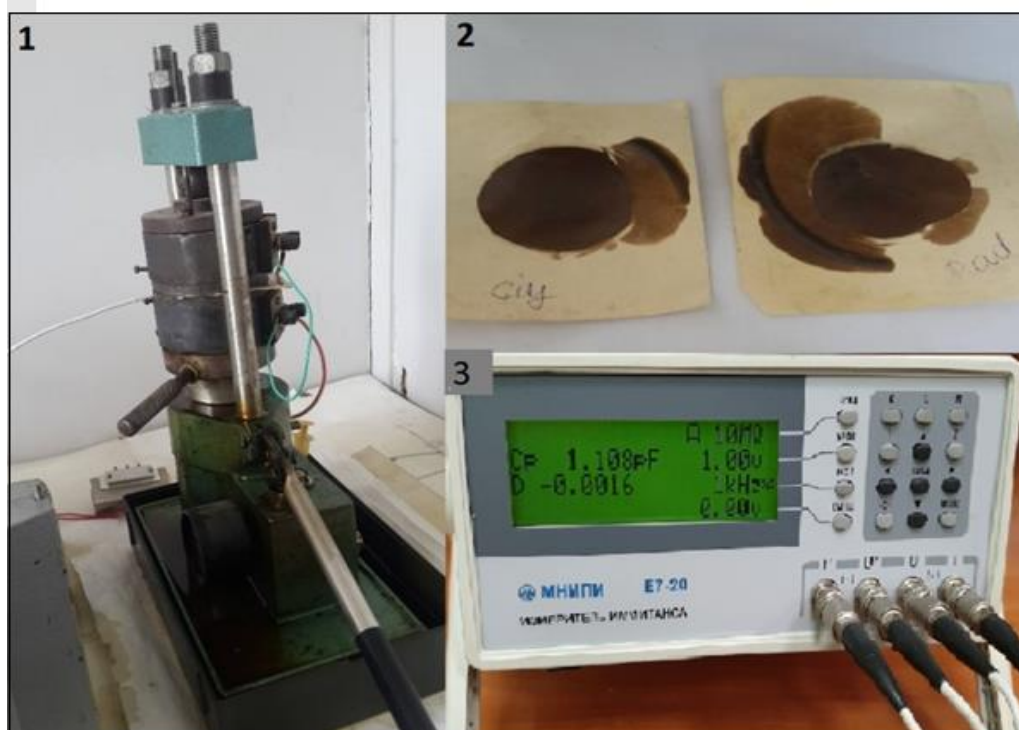


Рис.2.2.5. Измерение электрических свойств образцов: 1–пресс, 2–полимерные образцы, 3–измеритель иммитанса E7-20

ГЛАВА III.
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.
РЕОЛОГИЧЕСКИЕ И СТРУКТУРНЫЕ ПАРАМЕТРЫ
НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ БНК

**3.1. Влияние наноразмерного порошка оксида металлов на пласто–
эластические свойства смесей**

Известно, что, БНК отличается высокой тенденцией к сшиванию, чем другие диеновые каучуки. Основными компонентами бутадиен–нитрильных композиций являются ускорители, вулканизирующие агенты (тиурам, сера). Кроме того, в рецептурах для повышения скорости вулканизации используются различные катализаторы–ускорители, в качестве которых обычно применяют оксиды металлов. На скорость [108, с.12] процесса вулканизации и свойства каучука оказывают влияние типы оксидов металлов применяемых в качестве активатора. Особенно это проявляется при сшивании непредельных каучуков акриловыми соединениями, где роль оксида сводится, главным образом к образованию в вулканизатах дополнительных связей адсорбционного типа, способствующих повышению молекулярной массы и динамических свойств.

Как уже известно, чем выше дисперсность наполнителя, тем выше удельная поверхность наполнителя, так как увеличивается площадь соприкосновения поверхности наполнителя с каучуком в составе резиновой смеси [43, с.24]. Благодаря этому, можно получить эластичные материалы с более высокими техническими характеристиками, используя оксид металлов с размером меньше 100 нм (наночастицы), которые изменяют молекулярную и надмолекулярную структуру материалов придают им новые свойства.

На свойства характеристик композитного материала влияют такие факторы, как тип, распределение по размерам, состояние агломерации,

поверхностный заряд и физическо – химические свойства используемых наночастиц влияют [84, с.785]. При этом в литературе отсутствуют систематические исследования по сравнению влияния наноразмерных порошков ZnO, Al₂O₃ и ZrO₂ на скорость процесса структурирования (механическая пластикация) и свойства эластомерных композитов на основе БНК.

Выбор исследуемых наноразмерных оксидов цинка, алюминия и циркония обосновывается на варьировании величины электроотрицательностей, что определяет поляризующую способность оксида. Учитывается также адсорбционная способность оксидов, которая связана с величиной удельной поверхности. Для интерпретации исследованных факторов проанализируем полученные результаты. Изменение структуры и свойства БНК с наночастицами оксидов металлов в бинарных и квазисистемах при низкой температурной (323К) пластикации на вальцах показаны в табл. 3.1.1.

В процессе низкомолекулярной пластикации БНК с нанопорошками оксидов можно выделить 2 стадии [140, с.23]:

1. *Структурирование каучука.* На этой стадии структурирование преобладает над деструкцией. В образцах 1, 5, 9 (табл. 2.1.3., стр.55) наблюдается возрастание молекулярной массы золь фракции, вязкость по Муни и уменьшение пластичности, жесткости каучуковых смесей.

2. *Гелеобразование.* Наблюдается быстрое увеличение содержания геля до некоторой практически постоянной величины. Молекулярная масса золь фракции каучука резко снижается; вязкость по Муни, пройдя через максимум повышается.

Происходящие изменения обусловлены термоокислением каучука. Это подтверждается данными, свидетельствующими о том, что механической деструкции в условиях эксперимента не происходит.

Таблица 3.1.1.

Характеристика исследованных образцов

№	Система оксидов	Продолжи– тельность пластикаци и, мин	Содер– жания, геля в каучуке, %	Степень набухания в толуоле	Молеку– лярная масса золь фракции× 10 ⁴	Вязкость по Муни ус.ед.	Плас– тичность, %	Жесткость, Гс
1	БНК+ZnO	3	57,1	48,4	19	50	0,29	1310
2	БНК+ДСХБ+ZnO	5	65,8	44,1	17	50	0,25	1100
3	БНК+ДСХБ+ZnO+S	7	72,7	40,0	16	65	0,21	1000
4	БНК+ДСХБ+ZnO+S+П324	10	81,3	31,3	12	68	0,20	800
5	БНК+Al ₂ O ₃	5	45,2	61,6	9	40	0,32	1400
6	БНК+ДСХБ+Al ₂ O ₃	8	54,0	58,4	10	49	0,30	1250
7	БНК+ДСХБ+Al ₂ O ₃ +S	12	58,6	50,2	12	61	0,27	1100
8	БНК+ДСХБ+Al ₂ O ₃ +S+П324	14	62,3	45,3	13	63	0,23	1000
9	БНК+ZrO ₂	7	42,3	65	7	35	0,30	1350
10	БНК+ДСХБ+ZrO ₂	10	49,7	62	6	42	0,27	1120
11	БНК+ДСХБ+ZrO ₂ +S	12	54,3	59	6	50	0,25	1050
12	БНК+ДСХБ+ZrO ₂ +S+П324	15	59,9	57	5	55	0,22	900

Поскольку одним из основных результатов процессов механической деструкции является снижение малой молекулярной массы полимера. Для выяснения этого вопроса была изучена степень набухания всех трех образцов в органическом растворителе толуоле, так как, увеличение скорости набухания обратно пропорционально малой молекулярной массе гель-фракции. Иными словами, можно установить закономерность механохимических изменений в смеси БНК при набухании в толуоле, где давление набухания приводит к разрыву макромолекул каучука и образованию радикалов, снижению молекулярной массы и образованию гель-фракций. Результаты определения структурных параметров методом золь-гель анализа, некоторых структурных параметров вулканизационной сетки БНК, полученных с применением активизирующих систем, приведены в табл.3.1.1.

Как видно, из полученных результатов введение нанопорошков оксидов металлов оказывает небольшое влияние на скорость пластикации систем. При этом характер их действия в значительной степени определяется по содержанию геля. Так как, если молекулярная масса золь фракции замедляется в присутствии ZrO_2 и Al_2O_3 , то при введении ZnO в смеси БНК наблюдается заметное ускорение процесса, примерно на 40%. В процессе начальной пластификации в системах БНК + Al_2O_3 и БНК + ZrO_2 микродеструкция происходит в большей степени, чем в системе ZnO + БНК.

Однако нужно отметить что, применение наноразмерных частиц наполнителей, и высокая полярность БНК может быть технологически затруднительным. Во-первых, наноастицы склонны к агломерации, и в результате это размеры частиц быстро увеличивается при механической обработке, а удельная поверхность уменьшается. Во-вторых, очень сложно распределить наноастицы по всему объему матрицы, что, приводит к плохому диспергированию и образованию коагуляционно-флокуляционных структур в невулканизированных смесях.

Для решение этой пролемы можно, использовать комплексные добавки, так как, известно, что, оксиды металлов намного активно участвуют в химических реакциях, если их использовать в сочетании с органическими веществами [136, с.127]. С этой целью, в качестве вулканизирующего агента использовали дисульфохлоридные производные ароматических соединений, содержащих в боковых группах ароматические ядра подвижных атомов хлора. Согласно данным, представленным на [46, с.152] наличие активных –SO₂Cl групп, должно происходить изменение механизма действия.

Процесс пластификации осуществлялся на вальцах при низкой температуре (323К) с включением в бинарную систему низкомолекулярного хлорорганического соединения 1,3-ди-сульфохлорид бензол (ДСХБ) и наряду с этим проводились аналогичные эксперименты. Расширение области применения низкомолекулярных ДСХБ, используя структурообразующие свойства при пластикации БНК и выяснение влияния его, в частности, на пласто-эластические свойства каучуков представляет практический интерес. Результаты физико-химических свойств исследованных) приведены

Из представленных данных в табл. 3.1.1. (образцы № 2, 6, 10, стр. 78) видно, что введение ДСХБ в систему, оказывает заметное влияние на скорость структурирования смесей, проявляются эффективные пластифицирующие действия на композит, а также сильно повышает вязкость по Муни и содержание геля.

Проведенные испытания показали, что на структурирование БНК влияют типы нанопорошка и величина его удельной поверхности. Так как, во всех образцах ZnO обеспечивает большую скорость структурирования, по сравнению с Al₂O₃ и ZrO₂, не смотря на их почти одинаковую поляризирующую способность. Мнение исследователей в отношении механизма действия оксидов металлов довольно противоречивы. Однако можно предположить, что оксиды металлов влияет на первичный распад вулканизирующего агента ДСХБ и основная их роль заключается в связывании хлористого водорода, выделяющегося при взаимодействии ДСХБ с эластомером.

Это можно объяснить тем, что, у оксида, содержащего более электроотрицательный катион (Zn^{2+}), за счет уменьшения энергии связи с кислородом повышаются каталитическая, химическая активности и реакционная способность при взаимодействии с хлорсодержащим соединением [67, с.817]. Установлено что, энергия активации хемосорбции с разрывом молекул на радикалы, также уменьшается с уменьшением удельной поверхности наночастиц, что совпадает с рядом активности использованных оксидов: $A_{ZnO} > A_{Al_2O_3} > A_{ZrO_2}$. Степень достоверности полученных результатов можно обосновывать [75, с.577] используя данные, представленные в таблице 3.1.2.

Таблица 3.1.2.

Физико–химические свойства наноксидов используемых в опытах

Оксид	Ион	Электро– отрицательность	Прочность одинарной связи, кДж/моль	Удельная поверхность, м ² /г
ZnO	Zn^{2+}	1.426	151	250
Al_2O_3	Al^{3+}	1.513	251	180
ZrO_2	Zr^{4+}	1.518	255	160

При пластикации ДСХБ и серы в присутствии нанопорошков оксидов металлов, (табл. 3.1.1., образцы № 3, 7, 11, стр. 78) улучшаются пласто–эластические свойства смесей. Введение в смесь серы мало влияет на жесткость каучука, наблюдается повышение молекулярной массы золь фракции при продолжительности пластикации в течение 7–12 мин.

В качестве наполнителя в систему добавляли технический углерод марки П324 и повторно пластифицировали на вальцах в течение 10–15 минут (табл. 3.1.1, образцы № 4, 8, 12, стр. 78). Как и в других образцах, влияние наполнителей оценивали по следующим параметрам: жесткость, пластичность и вязкость по Муни. Как видно из табл.2.1.3 (стр. 55) в образцах № 4, 8, 12, оптимальное содержание ТУ составляет 50,0 мас.ч., на

100 мас.ч. каучука. При этом исследуемые композиты обладают минимальной жесткостью. Показатель жесткости по Дефо композита БНК+ДСХБ+ZnO+S+П324 уменьшается до 800 Гс (жесткость у чистого СКН-40 равно 2400 Гс). После пластикации снижается пластичность на 30–33%, а вязкость по Муни повышается на 36–43% для исследованных образцов. Полученные данные позволяют считать, что при механической пластикации бинарных и квазисистемах на основе БНК с участием наночастиц, ДСХБ полностью диссоциирует в объеме каучука и улучшает процесс пластикации.

Таким образом, при переходе от бинарных систем к многокомпонентным смесям на основе БНК увеличение гель-фракции можно объяснить результатом образования окисленных фрагментов в макромолекуле, а также взаимодействия компонентов друг с другом. Молярная масса золь-фракции в БНК композитах уменьшается, вязкость по Муни, особенно в смесях с ТУ повышается. Лучшие пласто-эластические показатели невулканизированного композита на основе БНК при пластикации с ДСХБ, получают в присутствии наноразмерных порошков оксида цинка. Это объясняется наибольшей степенью структурирования с образованием геля адсорбционного характера, одновременно является также ускорителем процесса [142, с.24].

3.2. Влияние температуры и γ -облучения на вязкостно-пластические свойства вулканизатов

Вулканизация является важнейшим технологическим процессом в ходе которого образуется пространственная сетка из цепных макромолекул и улучшаются физические и механические свойства эластомеров. В связи с этим возникла необходимость изучить действие температуры и

ионизирующего излучения в присутствии наноразмерных порошков оксидов металлов на процесс сшивания БНК с ДСХБ.

Можно предположить, что при термической и терморadiационной вулканизации БНК, с участием ароматического соединения дисульфохлоридбензола (ДСХБ) и нанопорошков оксидов металлов, также будет ускоряться сшивание смесей и изменятся свойства полученных композитов. По всей вероятности, роль наноразмерного порошка оксидов металлов в данной системе более разнообразна: во-первых, он может вызвать активацию двойной связи как эластомера, так и сшивающего агента, во-вторых, как и в выше описанных системах возможно его участие в образовании связей адсорбционного характера. Кроме того, наночастицы могут взаимодействовать с хлористым водородом, выделяющимся при вулканизации непредельных каучуков. Учитывалась, и адсорбционная способность нанооксидов, которая связана с величиной удельной поверхности [43, с.14]. Для изучения воздействия нанопорошков оксидов металлов на процессы структурообразования в смесях на основе БНК, были вулканизованы смеси БНК+ДСХБ+MeO (табл.2.1.3., образцы 2,6,10, стр.55) с воздействием высокой температуры и γ -излучения.

Термическую вулканизацию проводили в термопрессе. Формы для вулканизатов предварительно прогревали в течение 20–30 минут. Продолжительность вулканизации смесей при температуре 423К для термических заготовок равна 10, 20, 30, 40, 50 и 60 минут соответственно.

Технология получения радиационных вулканизатов была представлена во второй главе (стр. 57). Радиационную вулканизацию проводили в интервале доз 0–500 кГр. Отметим что, при условии больших доз облучения ($D \geq 600$ кГр) ухудшались свойства композита и не были выявлены перспективы для дальнейших исследований. Результаты исследования вязкости по Муни показали, что процесс сшивания макромолекулы БНК с ДСХБ-ом в отсутствие оксидов металлов протекает медленно (рис. 3.2.1. и 3.2.2.) для термических и радиационных вулканизатов.

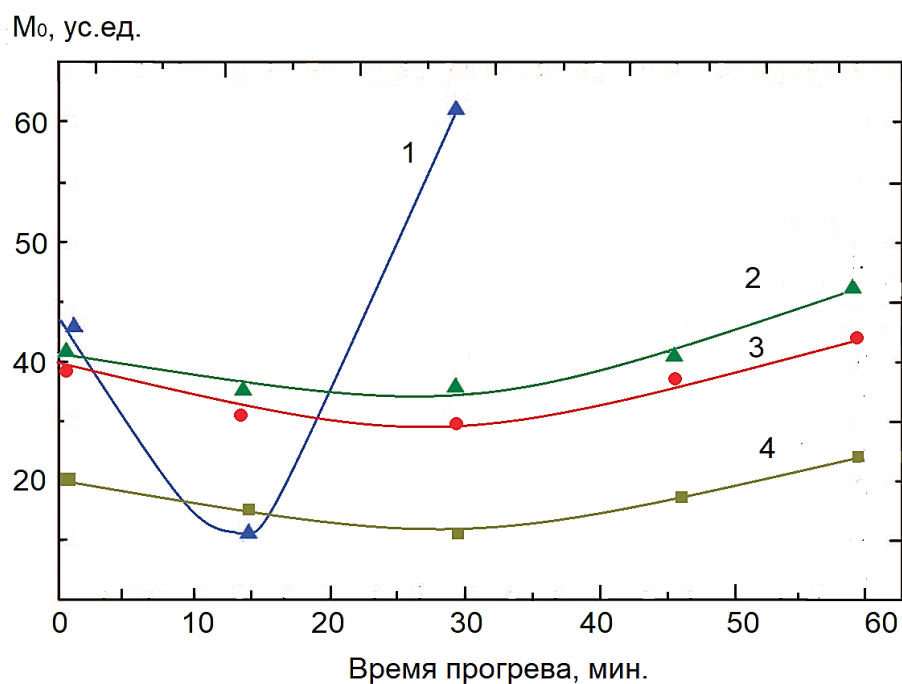


Рис.3.2.1. Кинетика изменения вязкости смесей по Муни на основе БНК в процессе прогрева при 423К x 60 мин.:

1. БНК+ДСХБ; 2. БНК+ДСХБ+ZnO;

3. БНК+ДСХБ+Al₂O₃; 4. БНК+ДСХБ+ZrO₂;

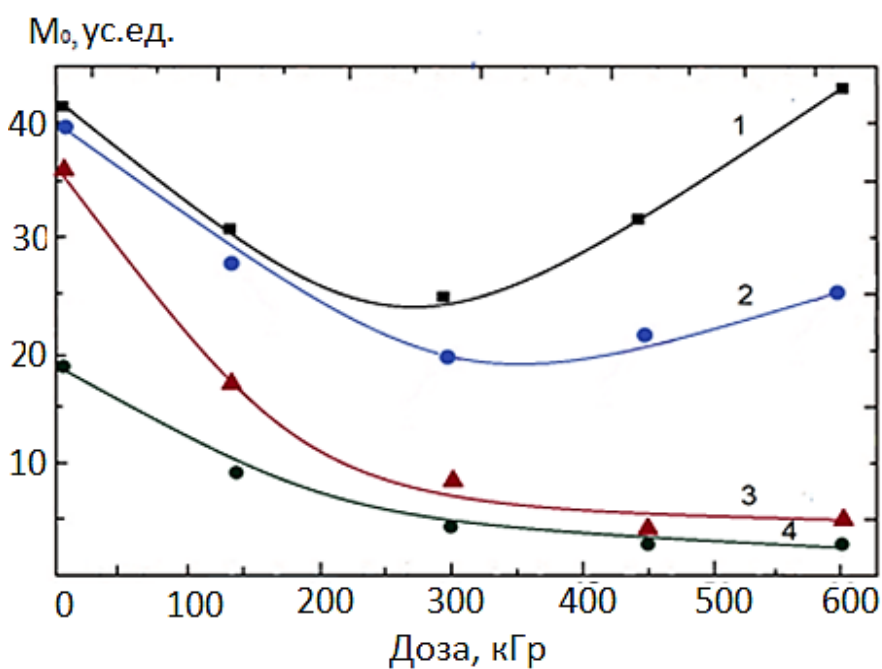


Рис.3.2.2. Кинетика изменения вязкости по Муни радиационных вулканизатов на основе БНК от дозы облучения (D=100–600 кГр)

1. БНК+ДСХБ+ZnO; 2. БНК+ДСХБ+Al₂O₃;

3. БНК+ДСХБ+ZrO₂; 4. БНК+ДСХБ

Ускорение процесса вулканизации каучука наблюдается лишь в присутствии наноразмерного оксида цинка, характеризующейся наибольшей реакционной способностью. Введение оксида алюминия и циркония слабо влияет на процесс структурирования каучука.

Как уже отмечалось, в молекуле ДСХБ, присутствуют две функциональные группы – хлорангидридная и сульфохлоридная, которые по химическим свойствам существенно различаются между собой и характеризуются высокой реакционной способностью.

Одновременно, в макромолекуле БНК имеются реакционноспособные водороды (активные центры) у третичного атома углерода в звеньях бутадиена и нитрила акриловой кислоты. Известно также что, наноксиды ZnO , Al_2O_3 , ZrO_2 характеризуются повышенной реакционной способностью по отношению к хлористому водороду, которое ускоряет процесс сшивания каучука. Кроме того, если учесть тот факт, что, роль хлоридов металлов как структурирующих агентов для бутадиен–нитрильных каучуков выше, чем для других эластомеров, то становится понятным ускоряющее действие оксидов металлов высокой активности, особенно оксида цинка в смесях на основе БНК.

Применение вискозиметрического метода для оценки эффективности действия ДСХБ и порошков оксидов металлов на изменение молекулярной массы полимера позволяет получать более подробную информацию о процессах, происходящих в каучуке при вулканизации при действии тепла и ионизирующих излучений.

На рис. 3.2.3. приведены зависимости характеристической вязкости термических ненаполненных вулканизатов БНК с ДСХБ с наноразмерными оксидами металлами от продолжительности прогрева. Изменение вязкости с требуемым уровне не приводит к существенному изменению молекулярной массы каучука. Наиболее интенсивный рост молекулярной массы проявляется в системе БНК+ДСХБ+ ZnO . С ростом продолжительности прогрева монотонно увеличивается вязкость растворов.

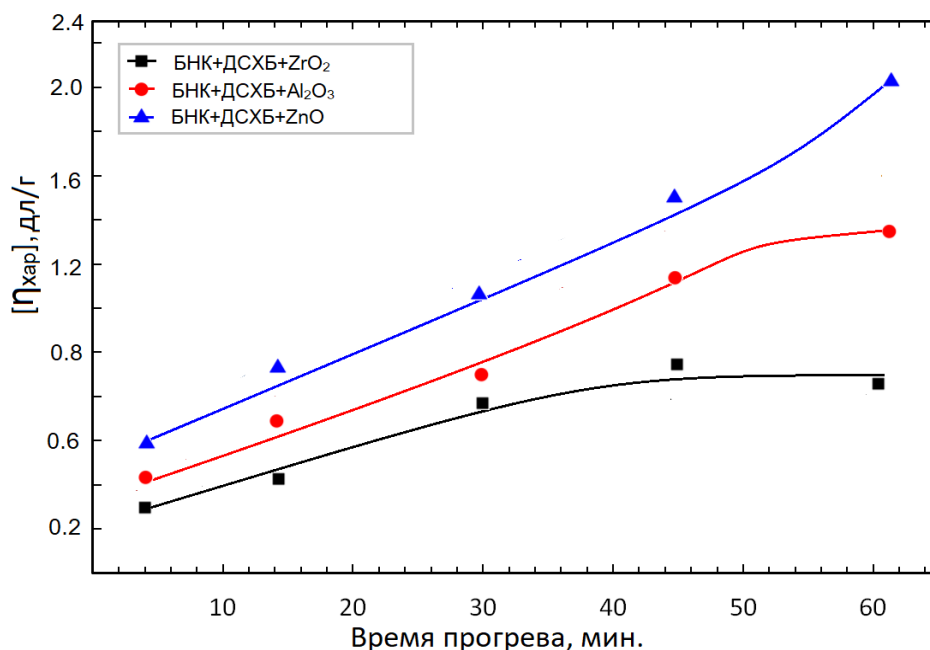


Рис. 3.2.3. Зависимость характеристической вязкости БНК с ДСХБ и различных наноразмерных оксид металлов при продолжительности прогрева в 423К x 60 мин.

Для понимания закономерностей формирования химической связи (–С–С–) в изучаемой полимерной системе при различии поглощенной дозы (100–500 кГр), рассмотрим кривые роста молекулярной массы (ММ) в начальном этапе сшивании. На рис.3.2.4. приведены данные по изменению характеристической вязкости ненаполненных вулканизатов в зависимости от дозы облучения.

Следует, отметить что, активирующего действия нанопорошка цинк оксид и оксид алюминий в составе смеси (за исключением нанопорошка цирконий оксида) вызывает ускорение процесса сшивании БНК с возрастанием поглощенной дозы.

Характеристическая вязкость системы БНК+ДСХБ+ZnO увеличивается от 0,4 до 2,2 дл/г. С возрастанием поглощенной дозы выше 400 кГр характеристическая вязкость исследуемых образцов падает. Уменьшение молекулярной массы каучука результат деструкции главной цепи полимера.

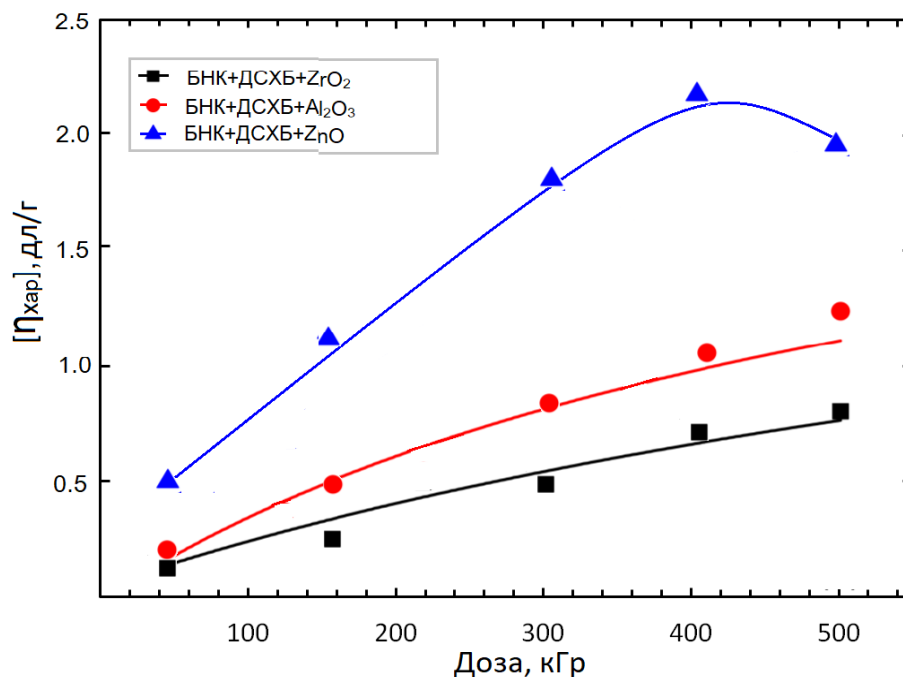


Рис.3.2.4. Зависимость характеристической вязкости $[\eta_{\text{хар}}]$ смесей на основе БНК с ДСХБ с различными наноразмерными оксидами в зависимости от дозы облучения

Повышение вязкости в области значений поглощенной дозы 400–500 кГр в системах БНК+ДСХБ+Al₂O₃ и БНК+ДСХБ+ZrO₂ возможно связано с образованием пространственных структур в следствии реакций внутри молекулярного поперечного сшивания.

Как видно из рисунка рис. 3.2.5., с увеличением дозы облучения содержание гель-фракции заметно возрастает во всех изучаемых системах, основанных на БНК.

Количество нерастворимой гель – фракции уже при дозах облучения 100 кГр возрастает на 15 % и после облучения в 400–500 кГр полимер полностью становится нерастворимым. Максимальное содержание геля (87%) в системе БНК+ДСХБ+ZnO свидетельствует о сшивании молекул цепей полимера с ДСХБ.

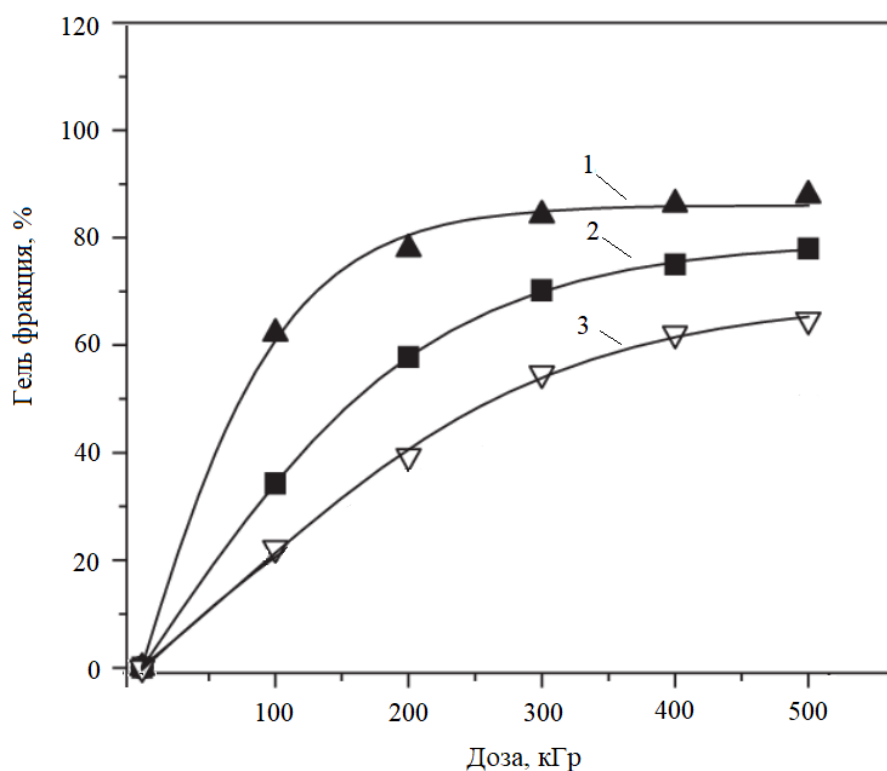


Рис.3.2.5. Зависимость гелевой фракции смесей на основе БНК с ДСХБ с различными наноразмерными оксидами от дозы облучения
1. БНК+ДСХБ+ZnO; 2. БНК+ДСХБ+Al₂O₃; 3. БНК+ДСХБ+ZrO₂

3.3. Влияние температуры и γ -облучения на структурные параметры вулканизатов

Согласно существующим представлениям [29, т.78, с. 1557], улучшение физико-механических свойств каучука достигается за счет образования устойчивых функциональных связей между полифункциональными узлами полимера и активным центром на поверхности частиц наполнителя.

В результате термо— и радиационного сшивания уменьшается количество свободных концов, что способствует диспергированию частиц наполнителя, тем самым предотвращая их агломерации — обеспечив равномерное распределение в матрице, в результате формируется трехмерная пространственная сетчатая структура. Структура пространственной сетки, характеризуется эффективной плотностью

образованных кажущимися поперечными связями и поперечными ковалентными связями, что приводит к изменению эластических свойств. Физические свойства такие как, эластичность, выносливость, динамичность и прочность вулканизированного каучука зависят от степени сшивки и концентрации поперечных связей, числа отрезков цепи l/M_c , а также от содержания в сетке золь-фракции и не зависят от химического строения каучука.

Известно, [113, т. 5. с.28] также, что растворимость вулканизирующих веществ в смесях каучуков может, отличаться от их растворимости и сильно влиять на кинетику сшивании (вулканизации) смесей и на свойства вулканизатов. Прежде всего, представляло интерес исследовать влияние основных компонентов сшивающей группы на ее вулканизационную активность в указанных смесях каучуков (табл. 3.3.1.). Для этого параметры пространственных сетки были подвергнуты тщательному изучению и оценена неоднородность структур вулканизатов. Анализ параметра выхода поперечных связей (n_c') показывает, что густота пространственных сеток термических вулканизатов (табл. 3.3.1., система 1, 2) с участием ZnO равна $10 \cdot 10^{-19} \text{ см}^3$ и на 20% больше чем в системе с Al_2O_3 . Процесс вулканизации, проходящий при температуре 423K, имеет более низкое содержание золь-фракции, содержит полисульфидные серные и дополнительные углерод-углеродные связи (C-S-C, C-C). Такой набор поперечных связей, представляет собой путь к достижению оптимальных свойств вулканизатов.

Одной из важных молекулярных характеристик каучука, определяющих его свойства, является влияние состава и структуры нанокомпозитов на физико-механические свойства образцов. Из представленных данных (табл. 3.3.1.) видно, что прочность (σ_z) и остаточное удлинение (ϵ') вулканизированных нанокомпозитов при $T=423\text{K}$ почти равноценны. Доля активных цепей V_r , изменяется незначительно в обеих системах и составляет в среднем 0,62.

Таблица 3.3.1.

Влияние ДСХБ и наноксидов металлов на выход поперечных связей, физико–механические свойства вулканизатов после прогрева и действия γ -облучения

Режим вулканизации, К, мин	Система нанокompозитов	Выход поперечных связей, $n_c' \cdot 10^{-19}$, см ³	Физико–механические свойства			Химические связи
			Прочность на разрыв, σ_z , МПа	Относительное удлинение при разрыве, ϵ , %	Относительная остаточная деформация после разрыва, $\acute{\epsilon}$, %	
(423К–40`)						
Система 1	БНК+ДСХБ+S+ZnO	10	11,8	510	10	C–S–C
Система 2	БНК+ДСХБ+S+Al ₂ O ₃	7	10,4	270	14	C–S–C
(Д=500 кГр)						
Система 3	БНК+ДСХБ+ZnO	6	13,6	195	8	C–C
Система 4	БНК+ДСХБ+Al ₂ O ₃	3	7,9	110	11	C–C

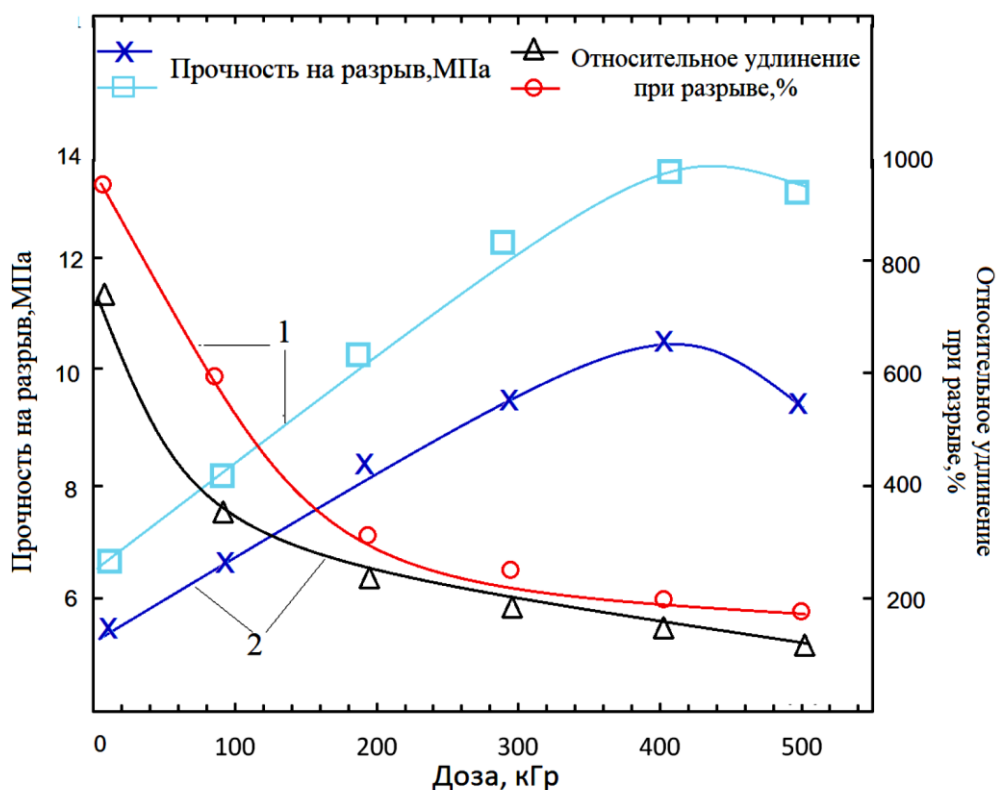
Влияние сшивающего агента (ДСХБ), наноразмерных порошков ZnO и Al₂O₃ на свойства радиационных вулканизатов, на основе БНК (табл. 3.3.1., система 3, 4), можно определить сравнением параметр характеристик пространственной сетки. Расчет радиационно-химического выхода концентрации поперечных связей (G_{nc}) показал, что число поперечных связей для системы 3 составляет $3,0 \cdot 10^{-19}$ см³, а для системы 4 этот показатель равен $6,0 \cdot 10^{-19}$ см³. При облучении систем 3 и 4 дозой 500 кГр, сохраняется предел прочности вулканизатов. Дальнейшее повышение дозы (выше 500 кГр) не влияет на процесс структурирования БНК, где резко снижается эластичность образцов.

Исследованы также, изменение механических свойств, прочность на разрыв и относительное удлинение при разрыве смесей БНК+ДСХБ+ZnO и БНК+ДСХБ+Al₂O₃, в зависимости от дозы облучения и полученные данные представлены на рис. 3.3.1.

Из рис. 3.3.1. видно, что необлученные смеси достигли сравнительно низких значений прочности на разрыв. С другой стороны, значения прочности при растяжении, достигнутые как для системы 3, так и для системы 4, увеличивались с дозой облучения, достигающей своего максимального значения при 400 кГр, а затем уменьшались при дальнейшем увеличении дозы. Кроме того, можно понаблюдать, что для системы 4 достигнута наименьшее значение во всем диапазоне облучения.

Как и ожидалось, значение относительного удлинения для обеих смесей уменьшаются с увеличением дозы облучения. Это систематическое снижение значений может быть связано с индуцированным сшиванием под действием гамма-облучения. Фактически, при дальнейшем увеличении дозы молекулярная подвижность уменьшалась из-за образования физической связи между частицами наполнителя и каучуковой цепью. Снижение эластичности смесей, с возрастающей дозой облучения, можно также объяснить дополнительным связыванием между наноастицами и каучуком за счет большого количества свободных радикалов, образующихся под действием

облучения. Следовательно, повышенная рекомбинация радикалов, вероятно, приведет к сильной химической связи с увеличением дозы облучения.



**Рис.3.3.1. Влияние дозы облучения на прочность растяжение и относительное удлинение при разрыве нанокмпозитов на основе БНК
1–БНК+ДСХБ+ZnO; 2–БНК+ДСХБ+Al₂O₃**

3.4. Влияние сенсбилизатора 2, 4-диамино-6-фенил симм триазина (ДАФСТ) на структурные параметры сетки радиационных вулканизатов в присутствии наноксидов металлов

Ранее [114, т.1, с.90], нами исследовано изменение свойств вулканизатов из смесей полярных каучуков, при применении серно-галлоидной вулканизирующей группы. Было показано, что термо- и радиационные сшивания ДСХБ с серой позволяют получить вулканизаты, содержащие полисульфидные

серные и дополнительно углерод–углеродные связи (C–S–C, C–C), обусловленные самостоятельным сшивающим действием ДСХБ. Такой набор поперечных связей, представляет собой путь к достижению оптимальных свойств вулканизатов.

Методы радиационного сшивания являются одним из наиболее известных альтернатив химическому бессерному сшиванию. Этот метод как уже отмечалось, может повысить характеристики БНК с точки зрения его термостойкости, химической стойкости, механических и электрических свойств [62, с.372]. Однако дозы облучения, необходимые для достижения практических результатов, остаются довольно высокими, и это ограничивает применение методов радиационного сшивания из–за высокой стоимости и сопутствующих эффектов высоких доз облучения. Поэтому были предприняты постоянные усилия по разработке подходов, позволяющих производить сшивание с более низкими дозами радиации. Одним из наиболее многообещающих подходов, разработанных для этой цели, было использование подходящих сенсibilизаторов, которые усиливают эффективность сшивания радиации, что позволяет использовать более низкие дозы радиации для получения эквивалентного эффекта сшивания [140, с.81].

Наиболее часто используемые сенсibilизаторы представляют собой монофункциональные или полифункциональные ненасыщенные соединения [196, т.53, с. 173]. Однако эти сенсibilизаторы сами по себе не подходят для использования при высоких температурах, поскольку они подвержены потерям при испарении, а также к термически индуцированной гомополимеризации или деградации. Таким образом, они теряют свою способность повышать эффективность сшивания при радиационном воздействии. Эта проблема потенциально может быть решена за счет использования 2,4–диамино–6–фенил–1,3,5–триазины в качестве сенсibilизатора излучения благодаря его хорошей термической стабильности и устойчивости. Более того, ранее было показано, что ДАФСТ является эффективным сенсibilизатором для БНК и может значительно повысить эффективность радиационно–химических

процессов снижая поглощенную дозу в 2 раза и увеличивая количество выхода поперечных связей [133, с.134].

В связи с этим, представлялось интересным оценить влияние ДАФСТ в качестве сенсбилизатора, так как использование в радиационно–химического процесса, так как его использование активирует в процессе вулканизации выход поперечных связей.

Практический интерес представляет расширение области применения ДАФСТ при бессерной вулканизации и выяснение влияния его, в частности, на свойства эластомера на основе БНК, ДСХБ и с участием нано оксид цинка. Применением золь–гель метода была оценена эффективность действия γ – облучения на структуры и состав полимерных систем. Как будет показано ниже, для достижения оптимальных свойств вулканизатов, требуются довольно большие дозы облучения. Введение ДАФСТ позволяет снизить дозу облучение без ухудшения основных свойств вулканизатов.

Одним из эффективных путей решения указанной проблемы является вопрос о методах снижения дозы облучения необходимой для получения оптимальных свойств и, следовательно, повышения производительности процесса в присутствии нано оксид металлов.

Проведенные экспериментальные анализы свидетельствуют о защитном действии ДАФСТ, зависящей от имеющихся в молекуле аминов и азота полярный группы, что обуславливается двумя причинами: с одной стороны, амин группа вступает в роли ингибитора цепных окислительных процессов, при участии кислорода, инициированного излучением и проводящих к дополнительному сшиванию полимерных систем, с другой стороны защита является следствием склонности амина к переносу заряда, поэтому концентрация его остается неизменной [22, с.49].

Для предварительной оценки свойств радиационных вулканизатов, одним из наиболее доступных, надежных и точных методов для оценки молекулярной массы является вискозиметрический метод. На рис.3.4.1. приведены данные по

изменению характеристической вязкости вулканизатов в зависимости от дозы облучения.

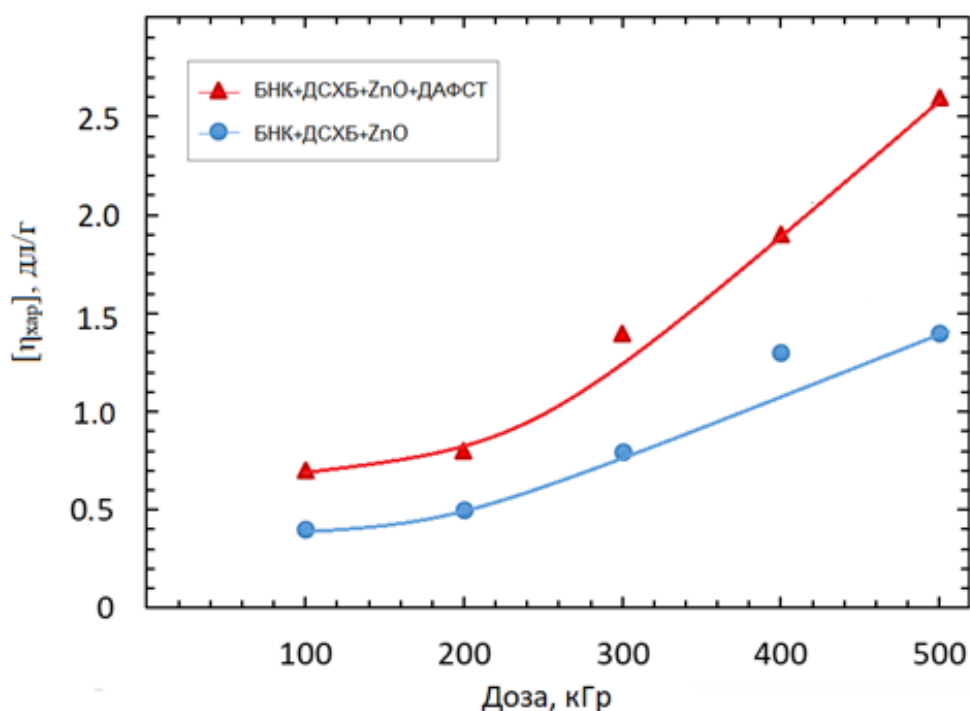


Рис.3.4.1. Влияние дозы облучения на характеристическую вязкость вулканизатов

Из рис.3.4.1. следует, что характеристическая вязкость для полимерной системы без ДАФСТ–а при малых дозах 100 кГр составляет 0,4 дл/г. С возрастанием поглощенной дозы увеличивается (1,4 дл/г) молекулярная масса. При облучении полимерных нанокомпозитов совместно с участием ДСХВ и ДАФСТ в интервале доз 100–500 кГр наблюдается также рост молекулярной массы. Характерическая вязкость (ХВ) увеличивается от 0,7 до 2,6 дл/г. С возрастанием поглощенной дозы выше 500 кГр характеристическая вязкость падает, очевидно происходит деструкция основных цепей полимерных систем, о чем свидетельствует понижение ХВ толуольного раствора полимера.

Радиационный химический выход, рассчитанный, как количество эффективных поперечных связей на 100 эВ поглощенной энергии составляет в

системе БНК+ZnO+ДСХВ – $4,6 \cdot 10^5$ моль/см³, а для системы БНК+ZnO+ДСХВ+ДАФСТ – $9,4 \cdot 10^5$ моль/см³. Введение в систему ДАФСТ, вызывает ускорение процесса сшивания полимерных систем.

Самая высокая скорость сшивания смесей и наибольшее число поперечных связей в образце с участием ZnO (рис.3.4.2.) достигается при введении в смесь ДСХВ и ДАФСТ совместно. Таким образом, ДАФСТ одновременно снижает поглощенную дозу, при этом является при указанных условиях облучения эффективным сенсибилизатором. Соответственно, усиленное сшивание БНК, в сочетании с сенсибилизатором ДАФСТ объясняется главным образом физическими взаимодействиями.

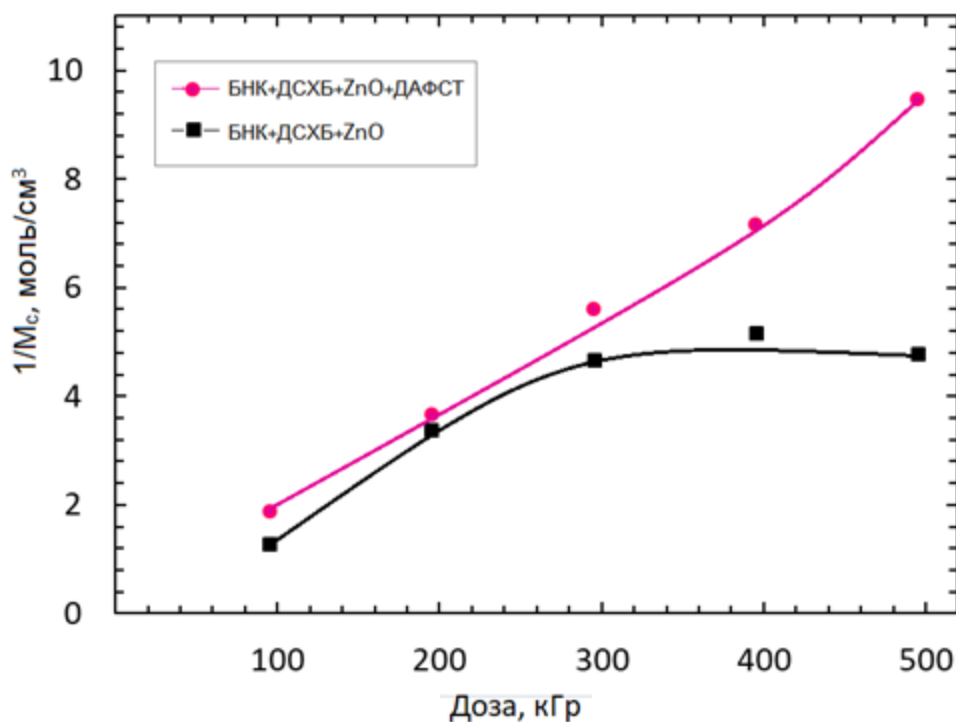


Рис. 3.4.2. Влияние дозы облучения на число цепей сетки ($1/M_c \cdot 10^5$, моль/см³) вулканизаторов

Стабильность этих систем также можно объяснить наличием подвижных цепей в полимерной матрице. Эти цепи могут проникать в жесткую

полимерную сетку и закрепляться в точках разветвления макромолекул БНК [20, т. 1, с.114].

Также исследование подтвердило [200, т. 104, с.1313], что радиационно–сенсibiliзирующий эффект сенсibiliзаторов типа ДАФСТ, обусловлен наличием связей С=С в имидных циклах, что преимущественно образует свободные радикалы и латеральные связи между молекулярными цепями полимеров при ионизации излучением.

Содержание гель фракции, наблюдаемое для смесей БНК+ZnO+ДСХБ и БНК+ZnO+ДСХБ+ДАФСТ, представлено на рис. 3.4.3. в диапазоне доз 100–500 кГр. Величина геля, у обеих смесей БНК, увеличивается с увеличением дозы облучения от 100 до 350 кГр, а затем для композита БНК+ZnO+ДСХБ+ДАФСТ в целом остается постоянной при дальнейшем увеличении дозы до 500 кГр. Анализ без сенсibiliзаторной системы показал, что после 350кГр с большей вероятностью протекает процесс деструкции в эластичной фазе (рис.3.4.3.).

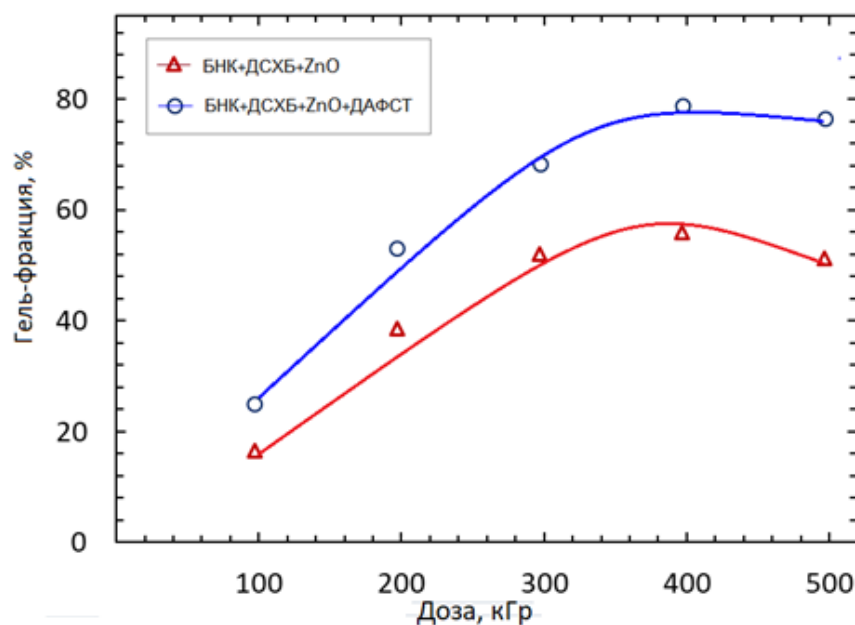


Рис.3.4.3. Изменение доли гелевой фракции вулканизатов на основе БНК в зависимости от дозы облучения

Эти результаты очень четко подтверждают, что добавление ДАФСТ существенно увеличивает степень сшивки и может способствовать высокой степени сшивки при существенно сниженном уровне дозы облучения.

3.5. Влияние пластификаторов на технологические свойства эластомерных смесей

Пластификация – это процесс, при котором молекулы пластификатора, за счет стерических эффектов и изменений энергических взаимодействий, снижает межмолекулярное взаимодействие в структуре полимера. В результате изменяется вязкость системы, увеличивается гибкость макромолекул и подвижность надмолекулярных структур, обуславливающих образование более пластичных полимерных материалов. К пластификатору предъявляются следующие требования:

- Пластификатор должен легко совмещаться с полимером и иметь низкую упругость и малую летучесть.
- Пластификатор должен иметь высокую температуру кипения (в порядке 373К), низкую вязкость, которая незначительно повышалась бы при понижении температуры.

При низкой вязкости облегчается введение пластификатора в полимер, в результате чего в основном улучшаются низкотемпературные свойства полимера. Наряду с указанными качествами пластификатор должен обладать достаточной к действию различных ингредиентов термической и радиационной деструкцией, не имеют запаха и токсичности. Большое значение при выборе пластификаторов придается его стоимости, а также доступности исходного сырья, используемого для синтеза. Кроме того учитывается химическая структура эластомера, его ненасыщенность, полярность, конечное назначение изготавливаемого эластомерного материалов и условие его эксплуатации [63, с.484].

Как известно [55, с.269] нефтяные продукты составляют наибольшую часть всех используемых в эластомерной промышленности пластификаторов.

Состав нефтяных углеводородов, зависящий от месторождения нефти, в значительной степени обуславливает свойства получаемых пластификаторов (смягчитель). Наиболее распространенными типами нефтяных смягчителей являются мазуты и битумы. Как было показано ранее [141, т.7, с.24] с помощью разработанного нами нового нанокompозитов для БНК, можно резко улучшить их пласто–эластическую характеристику, а также свойства смесей в присутствии битума и мазута.

Мазут – остаточный продукт прямой перегонки нефти. В эластомерных смесях используют парафинистые мазуты с температурой вспышки не ниже 423К, с условной вязкостью 4–6° Е (Бакинский). Применение отечественного Бакинского мазута в количестве 5–7% от массы эластомера для облегчения смешивания вводят дополнительно битум в количестве 3–4 мас. ч.

В данной работе приведены результаты исследований по изучению влияния пластификаторов мазута и битума на продолжительности пластификации и пласто–эластические свойства нанокompозитов на основе БНК в присутствии нано оксида цинка и наполнителей.

Полученные результаты комбинации мазута с битумом показывает проявление эффективных пластифицирующих действий, сильно повышающих пластичность нанокompозитов (табл. 3.5.1.).

Введением мазута и битума (5:3) в состав каучука увеличивается вязкость по Муни, при продолжительности смешивания смесей на вальцах (Т=298К) в течение 40 мин. Одновременно, также происходит накопление остаточной деформации после снятия нагрузки в течение 24 ч.

При применении капиллярного вискозиметра происходит изменение молекулярной массы смесей в зависимости от продолжительности реакции. Рост молекулярной массы сильно влияет на повышение твердости сырой смеси. Используемые пластификаторы вызывают изменения жесткости смесей

при непрерывном смешивании в течение 40 мин., что вероятно, объясняется повышенной адсорбционной способностью выбранных пластификаторов.

Таблица 3.5.1.

Влияние комбинации пластификаторов мазута : битума (5:3) на пластоэластические и деформационные свойства вулканизатов

Показатели	Продолжительность пластикации, мин					
	0	10	20	30	40	50
Вязкость по Муни, ус.ед.	40	50	35	45	70	65
Жесткость, гс	1500	1300	1100	1100	1000	900
Эластическое восстановление, мм	1.7	2.4	2.9	2.9	3.4	3.4
Остаточная деформация, % после 24 ч.	22	26	29	31	31	27
Пластичность, ус. ед.	0.21	0.27	0.30	0.33	0.40	–
Ориентировочная молекулярная масса, тыс.	180–200	200–250	220–250	250–270	270–300	–
Твердость по ТМ–2, мм	32	38	42	45	50	52

Состав смеси: БНК–100; ДСХБ–3.0; ZnO–2.8; мазут : битум (5:3); ПЗ24–50

Изменения жесткости нанокompозитов влияет на рост эластического восстановления. Предполагается, что такое различное поведение

пластификаторов вызвано за счет механического сдвига и эффектов, что изменяет энергическое взаимодействие, снижает межмолекулярные взаимодействия в структуре полимера.

Для снижения вязкости наполненных смесей из БНК, что значительно выше по сравнению с ненаполненными смесями. Комбинации мазут и битума при дозировках 5:3 мас. ч. на 100 мас. ч. эластомера с вязкостью 45–70 при 373 К дает удовлетворительные эксплуатационные свойства нанокompозитов.

Как следует из рис. 3.5.1. с повышением продолжительности растворимости пластификаторов в составе эластомера увеличивается эластичность наполненных и ненаполненных смесей. На повышение эластичности смесей, в процессе переработки на вальцах при температуре 305 К, положительное влияние оказывает применение наполнитель технический углерод.

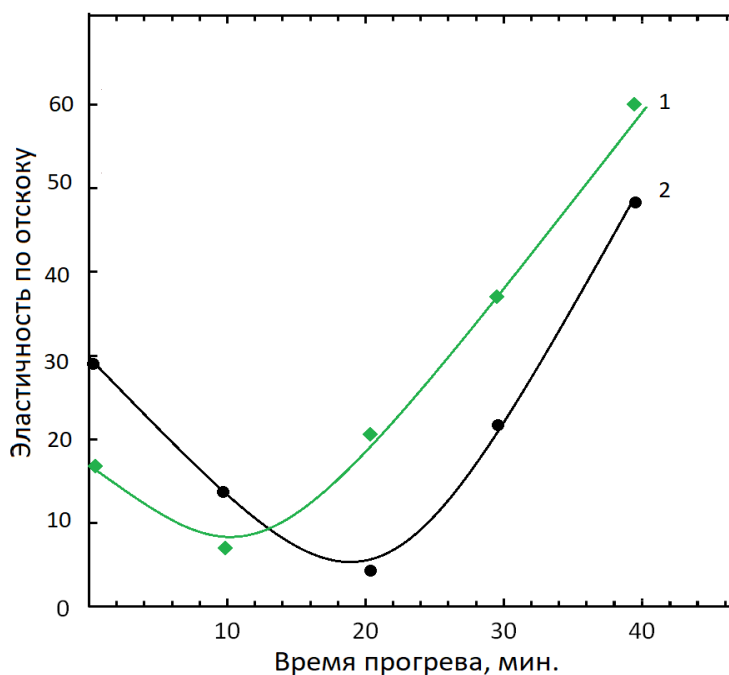


Рис. 3.5.1. Влияние комбинации смеси мазут: битум (5:3) на эластичность смесей на основе БНК:
1- БНК+ДСХБ+ZnO+мазут+битум (5:3);
2- БНК+ДСХБ+ZnO+мазут+битум (5:3)+П324;

Таким образом, полученные результаты показывают, что комбинации пластификаторов мазута и битума при соотношении 5:3 в нанокompозитах на основе БНК, образуются макроструктуры, которые хорошо совмещаются с другими низкомолекулярными соединениями и обладают склонностью к миграции на поверхность эластомера.

3.6. Влияние комбинаций наноксидов металлов ($ZnO+Al_2O_3$) на пространственные сетки радиационных вулканизатов

Взаимодействие эластомеров с низкомолекулярными соединениями является важным вопросом радиационной химии полимеров, поскольку радиационные вулканизаты на основе чистых полимеров не обладают необходимым комплексом эксплуатационных свойств и вследствие этого не находят практического применения.

Известно, что введение в качестве сшивающего агента ДСХБ, сенсibilизатора аминоксодержащих ароматических соединений и наночастиц оксидов металлов, способствует ускорению радиационно – химических реакций в эластомерах [142, с.20]. Установлено, что, варьируя вулканизационные структуры, можно повысить свойства радиационных вулканизатов.

Представилось интересным изучить возможности улучшения технических свойств радиационных и термордиационных вулканизатов, связи с чем, нами исследовалось изменение свойств радиационных и термордиационных вулканизатов из смесей БНК, при применении ароматических амингаллоидной вулканизирующей группы. Ранее [143, с.85] было показано, что вулканизация ДСХБ с триазиновых соединений позволяют получать вулканизат, содержащий углерод–углеродные ($-C-C-$) связи, обусловленные самостоятельным сшивающим действием ДСХБ. Такой набор поперечных связей, как известно, представляет собой путь к достижению оптимальных свойств вулканизатов.

Прежде всего представлялось интересным исследовать влияние основных компонентов вулканизирующей группы на ее вулканизационную активность в указанных смесях учитывая эффективность действия наночастиц ZnO и Al₂O₃ при вулканизации ДСХБ. Были исследованы вулканизирующие группы следующего состава: БНК – 100; ДСХБ – 3.0; ZnO – 2.8; Al₂O₃ – 4,0; ДАФСТ – 3; мазут : битум (5:3).

По данным таблицы 3.6.1., судя по скорости вулканизации наиболее активной из исследуемых сшивающих систем для БНК, являлся терморационный вулканизат. Как и следовало ожидать, содержание геля, заметно возрастает с увеличением дозы поглощения.

Таблица 3.6.1.

Влияние γ -облучения на гелеобразование и выход числа цепей сетки ненаполненных радиационных и терморационных вулканизатов на основе БНК

Вид вулканизации	Вулканизирующие системы	Гелобразо- вание, G,%	Число цепей сетки (1/M _c) моль/см ³
Серная (известная) без облучения	Сера+каптакс–ZnO–ДБФ– Неозон–D	70	5,9
Радиационная 250 кГр	БНК+ZnO+Al ₂ O ₃ +ДСХВ+ ДАФСТ+Мазут+Битум	58	4,1
Терморационная 423Кx5' и 250 кГр	БНК+ZnO+Al ₂ O ₃ +ДСХВ +ДАФСТ++Мазут+Битум	80	7,8

Максимальное содержание геля в модельных смесях свидетельствует о том, что исследуемые наноксид металлы, принимают участие в процессе сшивания. Концентрация числа цепей сетки (1/M_c) в вулканизатах с исследуемыми низкомолекулярными соединениями возрастает (табл.3.6.1.) в соответствии с их активностью. Более высокая концентрация связей наблюдается в терморационных вулканизатах. По сравнению с известной

серной вулканизацией, процесс сшивания БНК в присутствии наночастиц оксида цинка проходит более эффективно. Обратное изменение происходит у радиационных вулканизатов: так как, густота образующейся пространственной сетки ниже, чем у сернистых вулканизатов.

3.7. Влияние состава и структуры нанокомпозитов на углерод каучуковую гель (УКГ) и вязкость по Муни после прогрева и без воздействия γ -облучений

Согласно существующим представлениям, [106, т.45, с.335] необходимым условием для усиления свойств каучука, является образование цепочных структур технического углерода (наполнитель), на которой адсорбируются и ориентируются молекулярные цепи каучука. В результате в полимере формируется пространственная сетка. Физико–механические свойства вулканизатов зависят в конечном итоге от свойств обоих структурных сеток и от взаимодействия между этими сетками и количеством выхода поперечных связей в структуре.

Одним из методов воздействия на структуру наполненных нанокомпозитов является совместное применение наполнителя наноразмерных оксидов металлов, различающихся, по своим физико–химическим свойствам, следовательно, присутствие наноразмерных частиц, может менять структуру полимерной сетки. В связи с этим, представляли интересным исследовать совместное влияние технического углерода (наполнителя) и нанопорошков оксидов металлов на структуру и механические свойства вулканизатов (табл.3.1.1., образцы 4,8,12, стр.55). Взаимодействие каучука с наполнителем оценивали по величине углерод каучукового геля (УКГ). Полученные при прогреве смеси, содержащие нанопорошки оксидов металлов, наблюдается увеличение вязкости по Муни и УКГ по сравнению со смесями, полученными без добавки технического углерода (рис.3.7.1. а, б).

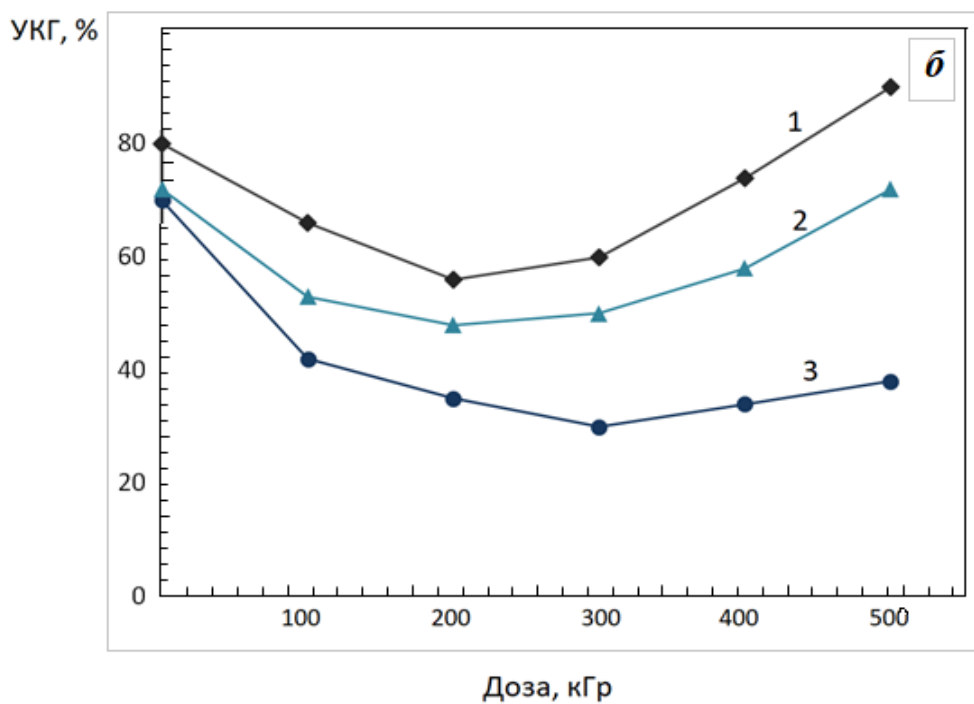
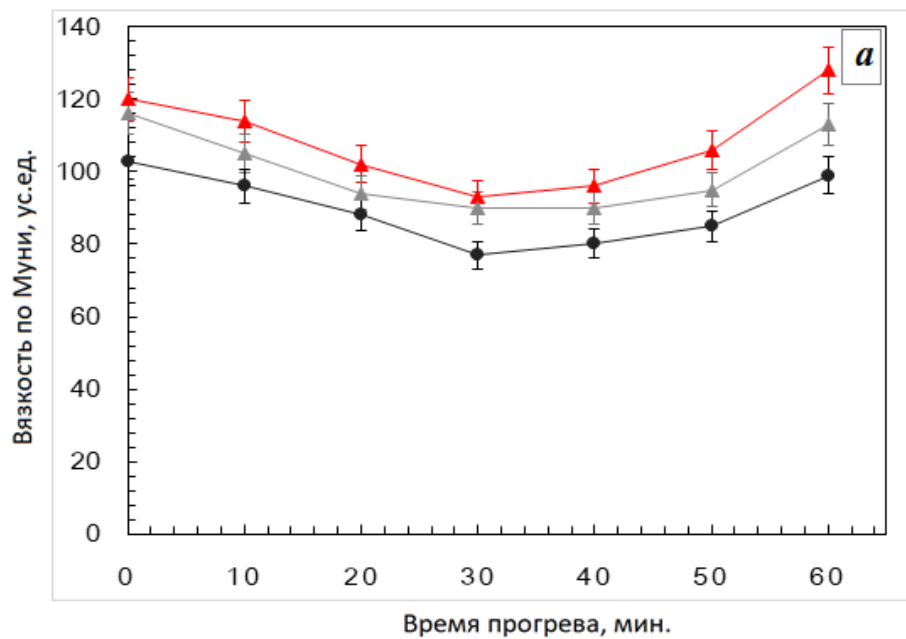


Рис.3.7.1. Зависимость вязкости по Муни смесей (а) и углерод каучукового геля (УКГ) (б) от наполнителя и нанопорошков оксидов металлов;
1 – смесь с наполнителем и нанопорошком оксида цинка;
2 – смесь с наполнителем и нанопорошком оксида алюминия;
3 – смесь с наполнителем и нанопорошком оксида циркония;

Одной из причин повышения вязкости смесей с участием нанопорошков оксидов металлов, возможно образование прочной связи между углеродными и структурами вулканизата.

Образование менее различной углеродной структуры приводит к повышению поверхности контакта каучука с наполнителем, повышается эффект взаимодействия между каучуком и наполнителем в конечном итоге, приводит к повышению вязкости смесей (рис.3.7.1. а).

При радиационном структурировании БНК, с участием наполнителя, повышается ориентационная способность к сшиванию. Облучение (500 кГр) мало влияет на изменение УКГ и вязкости по Муни, которая в значительной степени определяется усиливающим действием наполнителя. (рис.3.7.1. б).

Были приготовлены наполненные и ненаполненные смеси на основе БНК, с участием ДСХБ, содержащие наночастицы ZnO и Al₂O₃. Термическая вулканизация смесей производилась в течение 40 мин. при 423К. По графику на рис.3.7.1. можно проследить существенное различие влияния наполнителей на стойкость эластомера ДСХБ к подвулканизацию.

Если, наполнитель П324 не оказывает влияние на сопротивление резиновых смесей к преждевременной вулканизации, то коллоидные металл оксиды задерживают начало активного структурирования и повышают сопротивление эластомерных смесей к подвулканизации что, вероятно, объясняется не только повышенной адсорбционной способностью ZnO и Al₂O₃, но и возможностью химического взаимодействия ее с оксидами металлов [115, с.90].

По относительному положению кривых (рис. 3.7.3.), изменения вязкости по Муни модельных смесей в процессе облучения, можно сделать вывод, что в присутствии всех исследованных наноксидов скорость структурирования незначительно повышается.

Невысоко эффективным активатором для данных систем оказался оксид циркония.

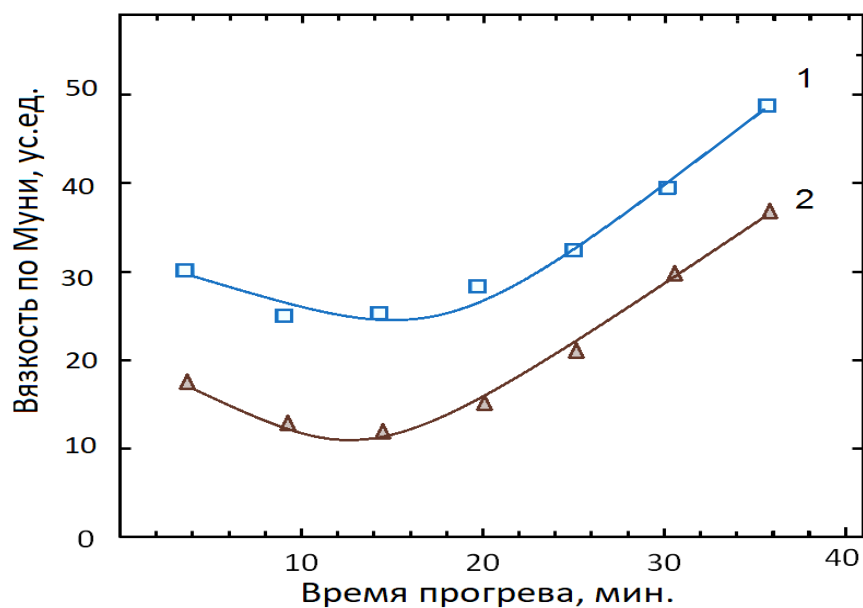


Рис 3.7.2. Изменение вязкости по Муни ненаполненных (1) и наполненных (2) вулканизатов при 394К на приборе ВР–3
1. БНК+ZnO+Al₂O₃+ДСХВ+ДАФСТ+Мазут+Битум
2.БНК+ZnO+Al₂O₃+ДСХВ+ДАФСТ+Мазут+Битум+П324

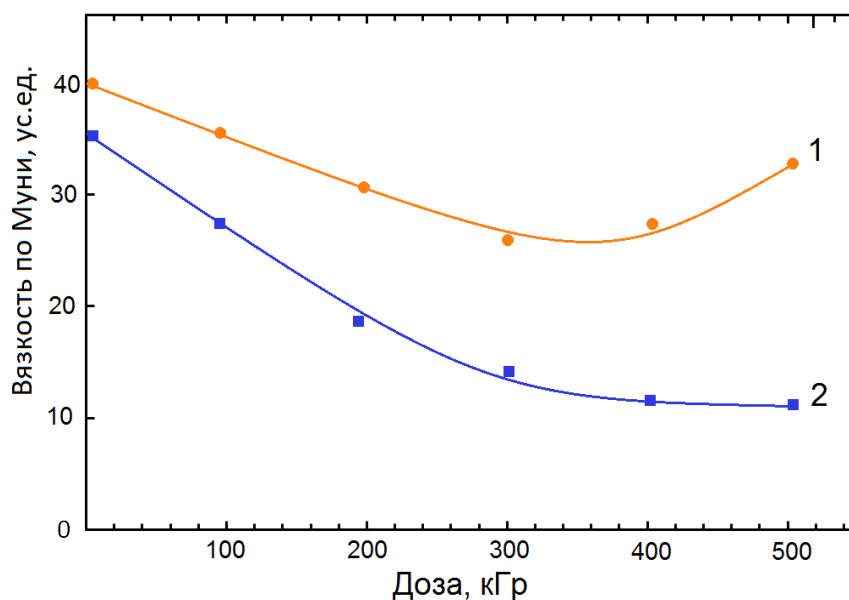


Рис 3.7.3. Изменение вязкости по Муни ненаполненных (1) и наполненных (2) терморрадиационных вулканизатов (Д=100–500 кГр)
1.БНК+ZnO+Al₂O₃+ДСХВ+ДАФСТ+Мазут+Битум
2.БНК+ZnO+Al₂O₃+ДСХВ+ДАФСТ+Мазут+Битум+П324

3.8. Влияние комбинации технического углерода на структуру и свойства эластомеров

Согласно существующим представлениям необходимым условием усиления является образование структурной сетки (цепочных структур) ТУ, на которой адсорбируются и ориентируются, молекулярные цепи эластомера и формируется пространственная сетка.

Механические свойства эластомеров зависят в конечном итоге как от свойств обеих структурных сеток, так и от взаимодействия этих сеток, т. е. от количества связей каучук – ТУ и их прочности.

Одним из методов взаимодействия на структуру наполненных эластомеров, с целью изменения их свойств, может быть использование комбинаций ТУ. При совместном применении ТУ, различающихся по физико-химическим свойствам, можно, по-видимому, изменять структуры сетки наполнителя, количество и характер связей каучук– ТУ. Кроме того, известно, [16, с.12] , что разные ТУ не одинаково влияют на кинетику вулканизации смесей и качественное протекание реакций сшивания. Следовательно, в присутствии комбинации ТУ может меняться и структура полимерной сетки.

Ранее [114, с.451] нами было показано, что ТУ, различающиеся природой поверхности (печные с рН 7–9, и каналные с рН=3–5), при совместном введении в эластомерных смесях образуют самостоятельные структуры, слабо контактирующие между собой. Образование такой сажевой структуры оказывает влияние на свойства как эластомерных смесей, так и вулканизатов.

В связи с этим считается целесообразным исследовать влияние комбинации печной окисленной ТУ К 354 (рН=3) на структуры и свойства эластомерных нанокомпозитов. Предполагается, что выбранная комбинация может быть использована как заменитель газовой каналной ТУ, с печными ТУ различной дисперсности и структурности. При содержании ТУ 60 мас. ч. на 100 массовых частей каучука (табл.3.8.1.) в соотношении ТУ в комбинациях варьировали в следующих пределах (мас. ч.).

Таблица 3.8.1.**Содержание масс. ч. ТУ на 100 мас. ч. каучука**

ТУ	Содержание масс. ч. на 100 мас. ч. каучука				
П 324	60	40	30	20	0
К 354	0	20	30	40	60

Лучшие распределенный ТУ (К 354), последнюю вводили в смесь после печных ТУ (П 324), т. е. в систему уже с повышенной вязкостью. При таком порядке введения ТУ, значительно возрастают сдвиговые усилия при смешивании и улучшается диспергирование ТУ. Взаимодействие нанокompозитов (БНК–ДСХБ–ZnO–ТУ) оценивали по пласто–эластическим свойствам и вязкости смесей. Результаты исследований показали, что поведение комбинации ТУ в смесях на основе БНК различно. Для смесей 2, содержащих исследованные комбинации ТУ наблюдается увеличение УКТ и вязкости по сравнению с аддитивными значениями ниже (табл. 3.8.2.).

При комбинации ТУ в различных условиях (мас.ч.) повышает пластичность (смесь 2–5), где наблюдается повышение эластичности. Минимальный % геля приводит к росту эластичного восстановления. Жёсткость нанокompозитов в отсутствие канальной ТУ в системе выше (1) чем у других образцов (смесь 2–5). Одной из причин уменьшения вязкости смесей с комбинациями ТУ может быть связано с отсутствием прочной связи между техуглеродными структурами. Как указывалось, выше добавки канальной ТУ (К354) и печной ТУ (П324) в составе каучука, может также создавать препятствия для более совершенного контакта частиц и для образования развитой непрерывной структуры этой ТУ в нано смесях (уменьшение концентрации ТУ вызывает тот же эффект).

Таблица 3.8.2.

Зависимость вязкости и пласто–эластических свойств нанокompозитов от соотношения ТУ

Свойства смесей	БНК+ДСХБ+ZnO + K354 (60:0)	БНК+ДСХБ+ ZnO+K354+ П324 (40:20)	БНК+ДСХБ+ ZnO+K354+П324 (30:30)	БНК+ДСХБ+ ZnO+ K354+П324 (20:40)	БНК+ДСХБ+ ZnO+П324 (0:60)
	1	2	3	4	5
Вязкость по Муни ус.ед.	40	55	62	68	65
Жесткость, Гс	2000	1600	1500	1400	1200
Пластичность, ус. ед.	0,55	0,42	0,37	0,4	0,33
УКГ, %	48	55	62	68	57
Эластическое восстановление, мм	2,2	2,8	3,2	3,7	3,0
Эластичность по отскоку, ε	36	42	48	51	40

Собственная же структура второй ТУ может возникнуть только при определенном содержании ее в смесях, которое увеличивается при уменьшении дисперсности ТУ. Образование менее развитой углеродной структуры приводит к уменьшению поверхности контакта каучука с наполнителем, понижению эффекта взаимодействия между каучуком и ТУ, в конечном итоге к снижению вязкости смесей.

Известно, [36, с.109] что, ТУ типа канальной (К354) плохо распределяется в БНК. Введение печных ТУ (П324) совместно с канальной ТУ (К354) улучшает эластичность вулканизата. Как указывалось, выше, распределение последней в смесях способствует образованию более развитой непрерывной углеродной структуры. Вследствие этого увеличивается поверхность контакта эластомера с ТУ и повышается взаимодействие его с наполнителем (величина УКГ и вязкость смесей) (Табл. 3.8.2.).

Таким образом, использование комбинации канальной (К354) с печными ТУ (П324) позволяет, при определенных условиях, улучшать свойства не вулканизированных нанокompозитов на основе БНК.

3.9. Заключение к главе III

Впервые исследовано химическое взаимодействие дисульфохлоридных ароматических соединений с бутадиен–нитрильным каучуком (БНК) в присутствии наноразмерных порошков оксидов металлов.

Рассмотрено в общем виде влияние нанопорошков оксида цинка, алюминия и циркония в процессе термического и радиационного сшивания на влияние реологических свойств вулканизатов.

Показано, что присутствие дисульфохлоридбензола позволяет получить композит, с максимальным ростом молекулярной массы, обладающих повышенной густотой сетки вулканизатов в квазисистемах. Изученные полимерные системы представляют собой сетчатые макромолекулярные

структуры, в которых низкомолекулярный дисульфо–хлорид бензол вступает в качестве химического активного инициатора сшивания совместно с наноразмерными порошками, серы и наполнителя.

Добавки, нанопорошков оксидов металлов приводит к изменению в молекулярной цепи каучука и в кинетике вулканизации, способствует формированию химической структуры (C–S–C; C–C) и оказывает влияние на свойства сшитых каучуков.

При введении тонко дисперсного наполнителя (ПЗ24) происходит усиление термических и радиационных вулканизатов; существенно улучшается дисперсность нанокомпозитов и формируется на поверхности эластомера цепочные структуры.

ГЛАВА IV.
РАДИАЦИОННО–ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ БНК В
ПРИСУТСТВИИ СШИВАЮЩЕГО АГЕНТА (ДСХБ)
И НАНООКСИДОВ МЕТАЛЛОВ

4.1. Исследование радиационно–химического взаимодействия БНК с ДСХБ–ZnO, ДСХБ–Al₂O₃, ДСХБ–ZrO₂ методом Фурье спектроскопии

Вопрос о влиянии ионизирующих излучений на БНК с участием сшивающего агента (ДСХБ) и нано ZnO, Al₂O₃, ZrO₂ до сих пор остается не изученным. Поэтому, значительный интерес представляет исследование характера взаимодействия и процесс радиолиза БНК и вулканизатов на его основе с участием ДСХБ в присутствии наночастиц оксидов различных металлов (ZnO, Al₂O₃, ZrO₂). Для этой цели мы использовали известную методику регистрации инфракрасных (ИК) спектров БНК при комнатной температуре, которая позволяет обнаруживать низкомолекулярные продукты после радиолиза. На рис. 4.1.1. представлены ИК–спектры в области 4000 – 400 см⁻¹ чистого нитрильного каучука, до и после облучения. Пик при 2913 см⁻¹ соответствует –CH₂– к группе бутадиеновых звеньев, пик при 2857 см⁻¹ соответствует –CH₂– к группе акрилонитрильных звеньев, а пик при 2245 см⁻¹ к колебаниям растяжения –C=N в нитрильном каучуке. Полоса при 2245 см⁻¹ хорошо отделена от других пиков в спектре. Облучение вызывает лишь незначительные изменения, как показано на рис. 4.1.1. Считается, что двойные связи в БНК, скорее всего, увеличивают эффективность сшивания из–за реакции макрорадикалов с этими двойными связями. Степень радиационного сшивания можно оценить непосредственно, оценивая уменьшение интенсивности 1655 см⁻¹ (C=C), 968 см⁻¹, (трансовинилиден C=C) и 1440 см⁻¹ (деформация метилена, индуцированная C=O) пиков.

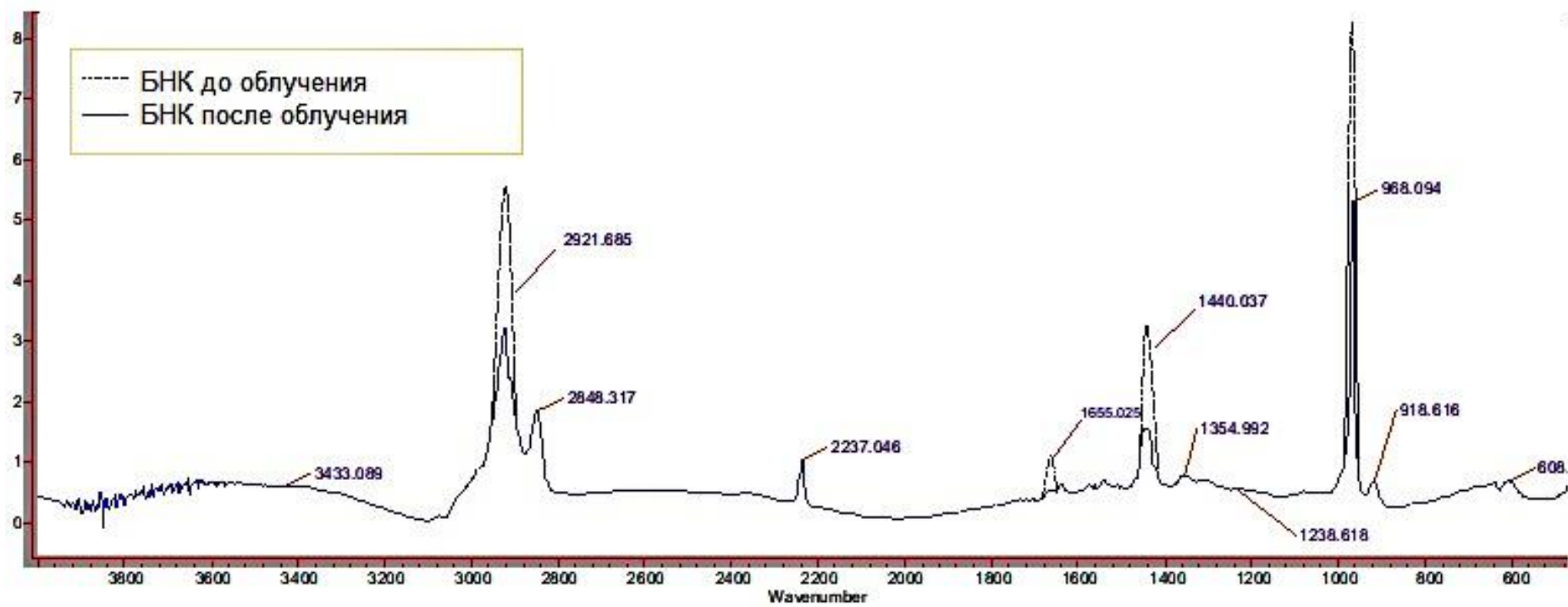


Рис.4.1.1. ИК–Фурье спектры на основе чистого БНК до и после облучения

Изменения пика 2245 см^{-1} при облучении не наблюдается. При облучении наблюдается также, изменение высоты пика полосы 2921 см^{-1} , что связано с растяжением метиленовых звеньев бутадиена.

Никаких изменений не наблюдается в полосе 2857 см^{-1} для акрилонитрильных звеньев. Это свидетельствует о протекании радикалообразования на 1,4-бутадиеновых цепях и инициирование реакции сшивки происходит с образованием радикала в цепи бутадиена.

Предыдущие работы [13, с. 105] с помощью спектроскопии установили, что радикалы первоначально генерируются в акрилонитрильных звеньях при γ -облучении. Эти радикалы мигрируют по бутадиеновой цепи и приводят к образованию стабильных частиц благодаря делокализации.

Изучение взаимодействия активного хлорсодержащего соединения с каучуком присутствии наночастиц и механизм протекающих химических реакций судили по изменению ИК-Фурье-спектров (рис.4.1.2. и рис. 4.1.3.).

После облучения во всех композитах (табл. 3.1.2, образец 2, 6, 10, стр.55) интенсивность полос в области $1370, 1195$ и 1170 см^{-1} характерных для групп SO_2Cl резко уменьшается, а также появляется новая полоса при 1150 см^{-1} относящейся к сульфоновой группе -SO_2 [27, с.128, с.232].

Относительная стабильность полос в областях $990, 960, 915 \text{ см}^{-1}$ связаны с слабым участием двойных связей в процессе вулканизации. Проявление небольших пиков около 1603 и 1667 см^{-1} , может быть связано с окислением (C=O , C-O-C) и сопряжением $\text{-C}\equiv\text{N-}$ или -C-C- [4, с.284, с.287].

На рис. 4.1.2. представлены ИК-спектры нанокомпозитов БНК- Al_2O_3 -ДСХБ (а) и БНК- ZrO_2 -ДСХБ (б) после облучения. С влиянием ДСХБ наблюдается цис-транс конфигурации и уменьшение оптической плотности полосы при 969 см^{-1} характерной для групп -CH_2 , в цис положении. Оптическая плотность полосы при 2230 см^{-1} для систем БНК- ZrO_2 -ДСХБ и БНК- Al_2O_3 -ДСХБ относящихся к комбинации групп $\text{-C}\equiv\text{N}$ не меняется. Это свидетельствует о том, что в реакции сшивания эти группы непосредственно участия не принимают.

На основании ИК–спектров можно сделать вывод, о том, что при прогреве систем БНК+ДСХБ+ZnO за счет отщепления активного хлора от ароматических колец происходит химическое взаимодействие вулканизирующего агента серы с двойными связями полимера [29, с.18], образующиеся при этом поперечные связи содержат сульфоновые группы.

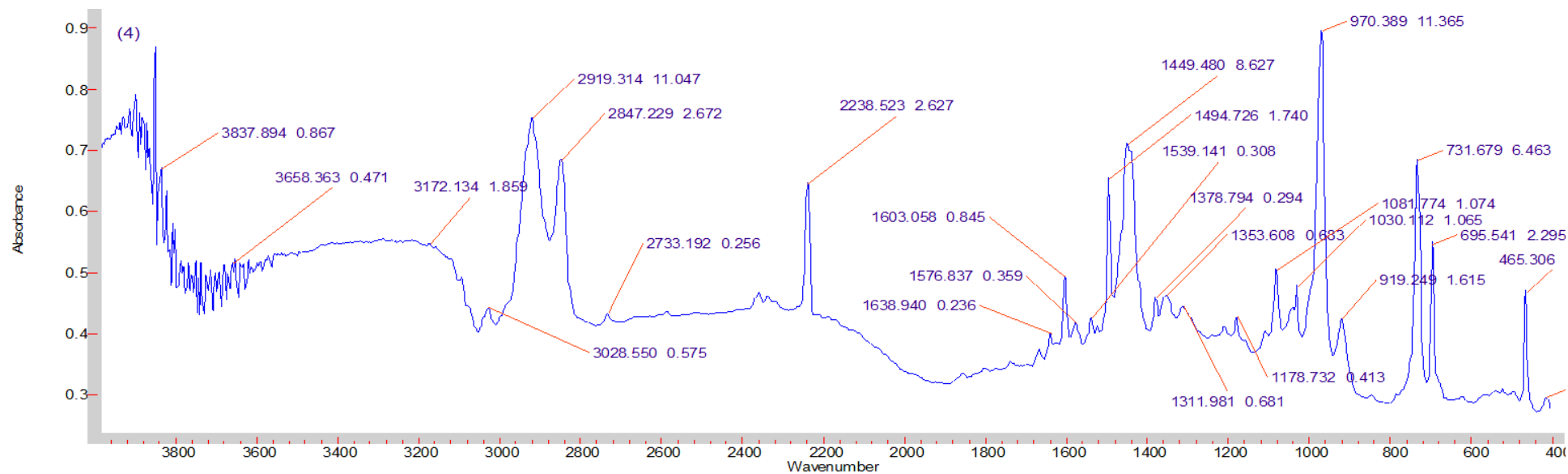
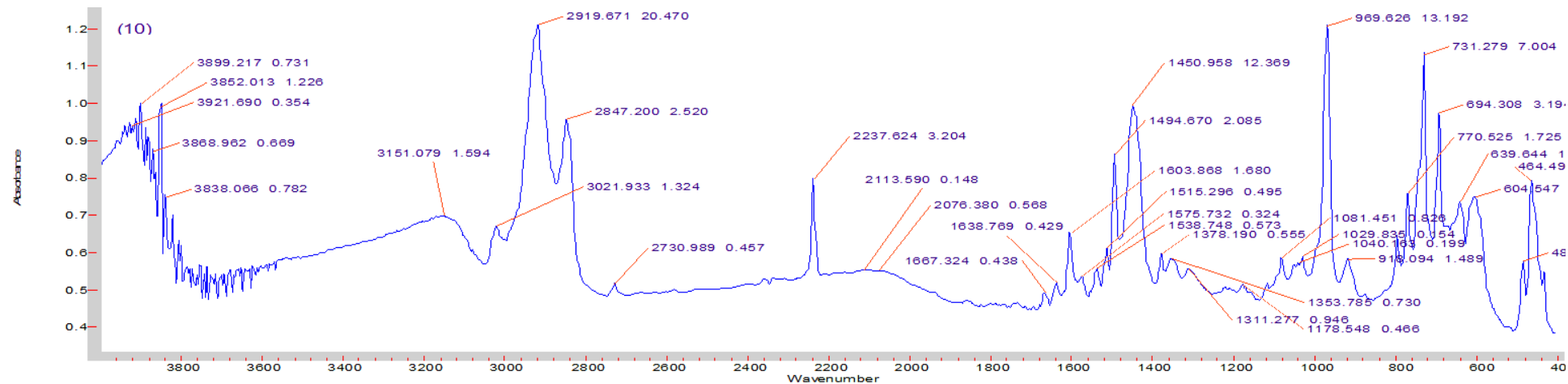
Исходя из этого, основное внимание в исследовании было уделено изучению интенсивности полосы валентного колебания свободной нитрильной группы, расположенной в области 2237 см^{-1} и характеризующиеся исключительной стабильностью, как по частоте, так и по форме для всех композитов.

Есть, предположение [41, с.108], что нитрильные группы могут активировать соседний третичный углеродный атом, тем самым способствовать повышению степени числа сшитых молекул полимера.

Очевидно из рис. 4.1.3., при сшивании композита на основе БНК, оксид цинка, выполняет роль акцептора хлористого водорода, который выделяется при взаимодействии каучука и вулканизирующего агента ДСХБ. Так как, заметно уменьшается интенсивность поглощения в области 750 см^{-1} обусловленного колебаниями связи —C—Cl . Это дает основание считать, что при облучении (500 кГр) имеет место интенсивное отщепления хлора от молекул ДСХБ.

Об отщепления хлора говорит, по-видимому, и уменьшение интенсивности полосы 1230 см^{-1} , которая лежит в аналогической области поглощения ИК излучения, замещенные ароматическими структурами. Согласно данным литературы, соли d-элементов перетягивают к себе электронную плотность от нитрильной группы ($\text{—C}\equiv\text{N—Zn}$), что приводит к образованию комплексной связи [116, с.487].

Подтверждение этого является появление в спектре БНК–ZnO–ДСХБ нового сигнала с полосой поглощения 2261 см^{-1} , вероятно связанного с поглощением нитрильной группы связанной в комплексе с хлоридом цинка [4, с.328].



4.1.2. Рис. ИК спектры нанокompозитов БНК–Al₂O₃–ДСХБ (а) и БНК–ZrO₂–ДСХБ (б) полученные при облучении (D = 500 кГр)

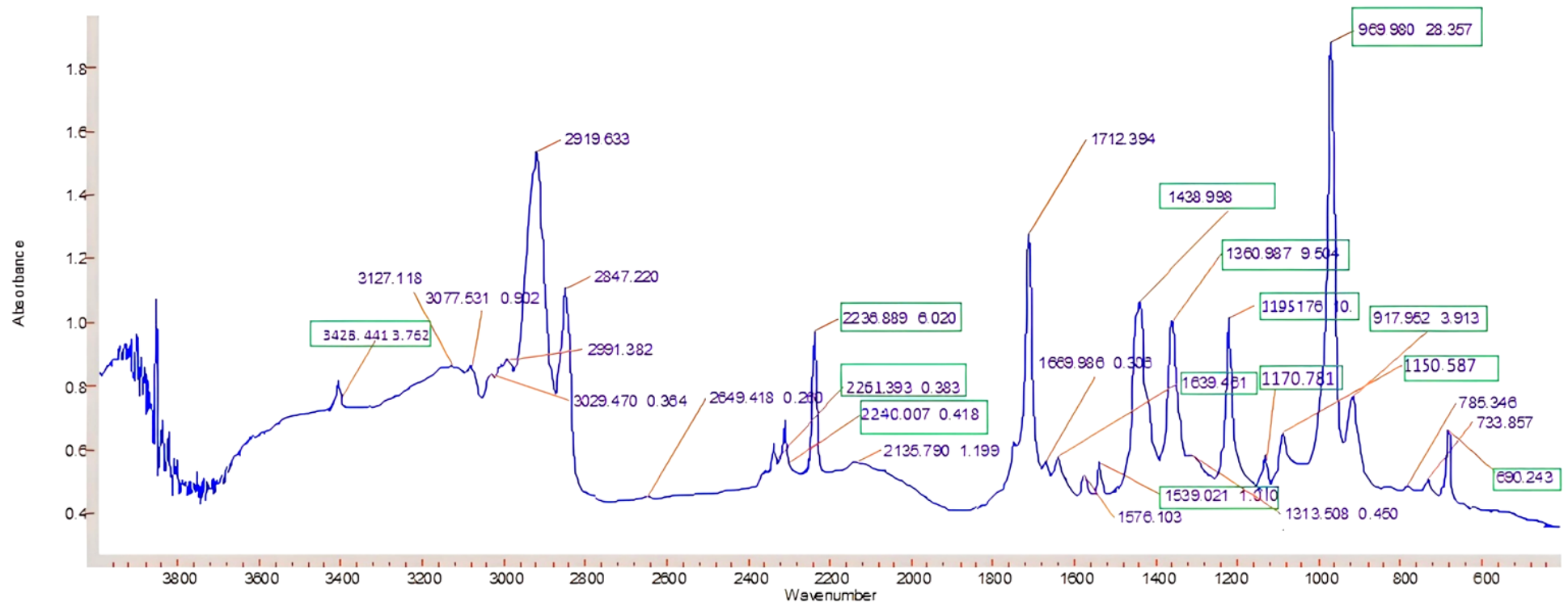


Рис.4.1.3. ИК спектры нанокompозита БНК–ZnO–ДСХБ полученные при облучении (Д = 500 кГр)

Появление интенсивных полос поглощения 3420 см^{-1} также может свидетельствовать об этом. Сигналы поглощения 918 , 970 , 1640 и 1668 см^{-1} практически не изменяются, это свидетельствует о том, что эти связи практически не участвуют в комплексообразовании с хлоридом цинка.

Как можно утверждать, ионное взаимодействие между группой Zn^{2+} , присутствующей в ZnO , и группой $-\text{C}\equiv\text{N}$ и $-\text{C}-\text{Cl}$ было ключевым фактором для получения сшитого материала на основе БНК. Изложенные выше экспериментальные данные и сделанные ранее наблюдения позволяют следующим образом представить действие низкомолекулярного ДСХБ, как структурирующего агента и объясняют их отличительные особенности.

Скорость сшивки ДСХБ с эластомером СКН-40, в главном периоде, может рассматриваться как следствие образования при радиационной диссоциации ДСХБ двух активных фрагментов, способных взаимодействовать с эластомером.

Кроме того, следовало, ожидать, что образующийся в системе хлорид цинка будет участвовать в образовании лабильных координационных поперечных связей. Действительно в ИК-спектрах системы БНК- ZnO -ДСХБ появляются полоса 2240 см^{-1} (см. рис. 4.1.3.), которую можно связывать с образованием комплекса между хлоридом цинка и неподеленной парой электронов азота.

4.2. Изучение механизма процесса сшивания БНК с ДСХБ в присутствии наноксидов металлов методом ЭПР спектроскопии

Для подтверждения продолжений о направлении реакций БНК и ДСХБ в процессе вулканизации нами проведен ряд дополнительных исследований.

При различной продолжительности прогрева и облучения определяли содержание общего и связанного хлора в радиационных и химических вулканизатах. [139, с.176] На основании полученных значений соответствующих величин рассчитывали число сшитых молекул ДСХБ, приходящихся на образование одной поперечной связи [87, с.525]. Данные, приведенные в табл. 4.2.1. показывают, что

для всех исследуемых наноксидов металлов с увеличением продолжительности прогрева и облучения количество общего хлора несколько раз снижается, а количество хлора, вступившего во взаимодействие с наноксид металлами, увеличивается.

После 40 мин. при прогреве 423К практически вся сера содержащейся в вулканизирующем агенте ДСХБ остается в каучуке, количество хлора значительно уменьшается и составляет в вулканизатах 34,2% с ДСХБ. Уменьшение количества хлора связано с дегидрохлорированием системы при вулканизации.

Это говорит о том, что одновременно проходят процессы отщепления хлора от молекул вулканизирующих агентов (ДСХБ) и выделения в виде летучих HCl, взаимодействует с ZnO при образовании хлорида цинка и, наконец, присоединение молекул хлорсодержащего ароматического соединения (ДСХБ) к молекуле эластомера, о чем говорит падение содержания хлора в толуольном экстракте практически до полного связывания вулканизирующего агента с эластомером. При этом концентрация поперечных связей в объеме вулканизата возрастает, а число сшитых молекул ДСХБ, приходящихся на 1 поперечную связь, снижается при увеличении продолжительности прогрева и облучении.

Здесь следует отметить, что способ расчета этого параметра, не позволяет получить достаточно наглядные результаты. Действительно, при расчете мы не учитываем, что после частичного отщепления хлора молекулярная масса фрагментов, присоединившихся к эластомеру, существенно отличается от массы молекулы в целом.

Кроме того, молекулы ДСХБ по-видимому распадаются на два фрагмента, каждый из которых способен взаимодействовать с эластомером, что тоже никак не учитывается при расчете. По этим причинам значение параметра число сшитых молекул вулканизирующего агента, приходящиеся на 1 поперечную связь, может оказаться существенно заниженным.

Таблица 4.2.1.

Изменение химического состава и структуры модельных смесей на основе БНК, содержащих ДСХБ и нанопластины в процессе вулканизации при 423К и 500 кГр

Системы – 2, 6, 10 (табл. 3.1.1.)	Продолжительность вулканизации		Содержания хлора в вулканизате, %						Число поперечных связей, $n_c \cdot 10^{-19}, \text{cm}^3$		Число молекул ДСХБ на 1 поперечную связь $1/Mn_c \cdot 10^5, \text{моль/cm}^3$	
	423К х мин.	Поглощённая доза, кГр	общего		связанного		в.т.ч. в нанопластинах		терм.	рад.	терм.	рад.
			терм.	рад.	терм.	рад.	терм.	рад.				
БНК+ДСХБ+ZnO	10	100	92	90	10,2	7,8	2,8	4,7	3,8	1,9	2,7	1,3
	40	500	82	88	50,3	33,0	13,1	15,6	5,2	3,0	2,0	0,4
БНК+ДСХБ+Al ₂ O ₃	10	100	92	90	11,7	7,0	2,0	3,0	3,0	1,1	1,5	0,54
	40	500	85	86	42,5	27	11,9	12,6	4,1	2,3	0,7	0,38
БНК+ДСХБ+ZrO ₂	10	100	92	90	8,1	5,3	1,7	2,5	2,1	0,9	0,9	0,41
	40	500	87	88	39,3	22,0	8,3	11,4	2,7	1,9	0,2	0,39

Для того, чтобы установить характер реакций БНК с исследуемым вулканизирующим агентом (ДСХБ), проводили прогрев модельных смесей, содержащих кроме БНК, наноксид металлов, ДСХБ и следующих реагентов: пероксид дикумила (донор свободных радикалов) и бензойную кислоту (донор ионов).

Перечисленные реагенты вводили в количестве 0,5 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука. Смесью вулканизовали в течение 40 мин, при 423К и дозой 500 кГр определяли эффективную концентрацию цепей сетки (поперечных связей) для вулканизата каждого состава. Результаты приведены в табл. 4.2.2.

Таблица 4.2.2.

Влияние доноров свободных радикалов и ионов на степень сшивания при прогреве и облучении ненаполненных смесей на основе БНК, содержащих наноксиды металлов

Системы	Число цепей сетки, $1/M_c$, моль/см ³		
	Без добавок	Пероксид дикумила (ПД)	Бензостойная кислота
423К x 40'			
БНК+ ДСХБ+ZnO+ДАФСТ	5,4	9,4	6,3
БНК+ ДСХБ +Al ₂ O ₃ +ДАФСТ	4,0	8,3	5,0
БНК+ ДСХБ +ZrO ₂ +ДАФСТ	3,3	6,2	4,1
Д=500к Гр			
БНК+ ДСХБ+ZnO+ДАФСТ	3,2	5,4	2,1
БНК+ ДСХБ +Al ₂ O ₃ +ДАФСТ	1,9	3,1	0,7
БНК+ ДСХБ +ZrO ₂ +ДАФСТ	0,7	1,0	0,5

Данные табл. 4.2.2. свидетельствуют о том, что в присутствии донора свободных радикалов –ПД, степень поперечного сшивания в вулканизатах существенно возрастает, однако, этот процесс в облученных системах с

появлением поперечных связей очень низка для смесей с Al_2O_3 и ZrO_2 ($D=500$ кГр). Отсюда можно сделать вывод, что при радиационно–химической вулканизации БНК с ДСХБ–ом и наноксидами металлов в молекуле БНК протекают радикальные процессы.

Одновременно можно наблюдать и некоторое увеличение концентрации поперечных связей в смесях с донором ионов бензойной кислоты. По всей вероятности, реакции, приводящие к сшиванию молекул эластомера в рассматриваемых системах, носят смешанный ион–радикальный характер.

Известно, что реакции эластомеров с сшивающими агентами могут протекать по радикальному или ион–радикальному механизму [20, с.28]. Изучение поведения низкомолекулярных ДСХБ в эластомерных средах дает важную информацию для изучения химических реакций в этих системах. Интегральная интенсивность, ширина линии и значение g –фактора зависят от температуры окружающей среды, условий синтеза и хранения образца [20, с.38].

Как известно, в результате облучения БНК происходит разрыв связей, что приводит к образованию радикалов. Авторы выдвигают предположение о том, что концентрация радикалов может уменьшаться из–за того, что они рекомбинируют, образуя ковалентную связь [20, с.38].

Интенсивность сигнала в спектре ЭПР зависит от стабильности радикалов, которая определяет скорость распада. Тем не менее, эти радикалы очень трудно обнаружить экспериментами ЭПР, поскольку они являются очень реакционноспособными с очень коротким временем жизни и требуются накопления высокой концентрации радикалов [27, с.30]. Однако, после облучения с образованием поперечных связей после облучения снижается подвижность каучуковых сегментов, ограничивая реакцию радикальных частиц и увеличивая время их жизни. В этом смысле первый важный вывод состоит в том, что все изученные нами вулканизационные системы, образуют свободные радикалы в процессе вулканизации. Для подтверждения радикального механизма реакции были исследованы ЭПР сигналы эластомерных композитов на основе БНК, содержащиеся в составе ДСХБ и наноксида цинка.

Исследуемые образцы хранили с момента облучения его гамма-лучами до измерения в течении 2 месяцев в темноте при комнатной температуре. Доза облучения варьировалась от 100 до 500 кГр. На рис. 4.2.1. представлены спектры ЭПР–поглощения, образцов на основе БНК облученных различными дозами (100 и 500 кГр).

Как выяснилось, формы сигналов ЭПР зависят от дозы облучения. При малых дозах сигнал имеет асимметричную сложную форму и является суперпозицией сигналов нескольких типов различных радикалов.

Такое поведение может быть связано, с одной стороны, с большим количеством ингредиентов внутри эластомерной матрицы, способных генерировать радикалы, а с другой стороны, с многочисленными реакциями между ними. В этих вулканизатах концентрация свободных радикалов увеличивается, и можно идентифицировать множество различных видов радикалов ($g = 2,0024$ и $2,0048$, $\Delta H = 2,8$ и $2,3$ мТл), которые могут образовываться в результате реакции ДСХБ и оксида цинка.

При возрастании дозы облучения от 100 до 500 кГр происходит изменение интенсивности и формы спектра ЭПР (рис. 4.2.1 а). и следов сверхтонкой структуры (СТС) не наблюдаются. При увеличении дозы облучения до 500 кГр спектр ЭПР приобретает узкую симметричную синглетную линию шириной $\Delta H=4,13$ мТл и $g=2.0041$. По соотношению интенсивностей и значениям g – фактора их можно отнести к аллильным радикалам.

Когда доза вулканизации увеличивается, интенсивность этого сигнала возрастает, потому что образуется больше промежуточных алкильных радикалов. Эти радикалы весьма реакционноспособны и легко вступают в реакцию посредством отщепления аллильного водорода в диеновом мономере и некоторые из них реагируют с другими полимерными радикалами, создавая углерод–углеродные поперечные связи.

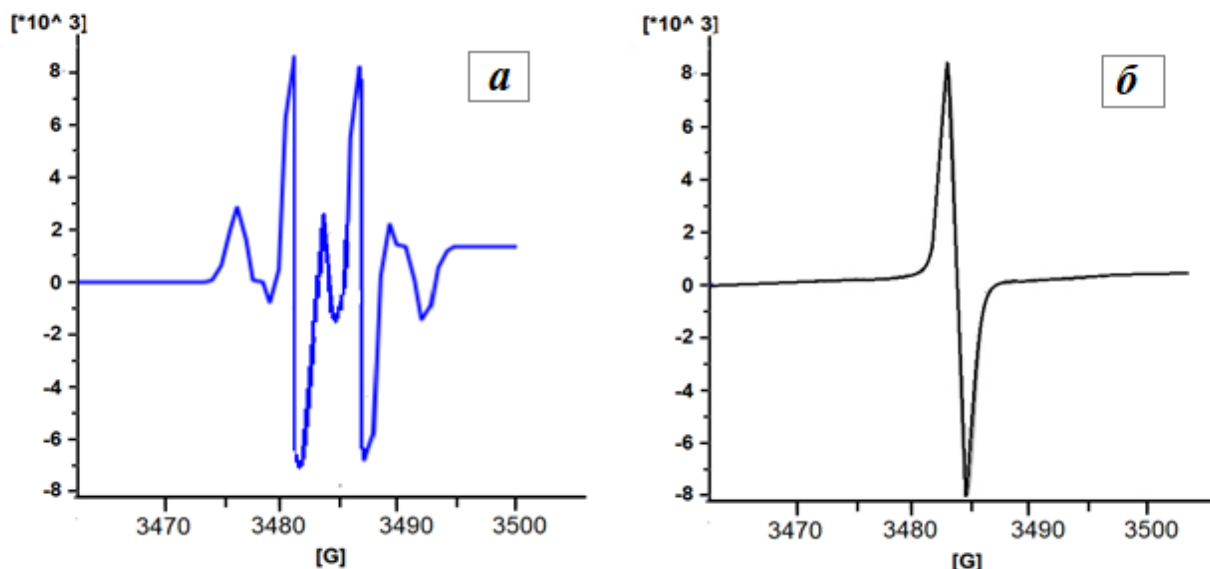


Рис. 4.2.1. Спектры ЭПР в системе БНК+ ДСХБ+ZnO при дозах облучения 100 кГр (а) и 500 кГр (б)

Изменение формы сигнала ЭПР при увеличении дозы (рис. 4.2.1. (б)) облучения объясняется также, тем, что увеличивается концентрация радикалов внутри эластомерной среды, что приводит к уменьшению расстояния между ними, вследствие чего происходит перекрывание орбит неспаренных электронов у соседних радикалов и происходит рекомбинация радикалов с образованием сшивки [6, с.98, с.144], [20, с.336].

Исходя из вышеизложенного экспериментальных и литературных данных для процесса сшивания систем БНК–ZnO–ДСХБ можно предположить следующий возможный механизм, представленный в рис. 4.2.2.

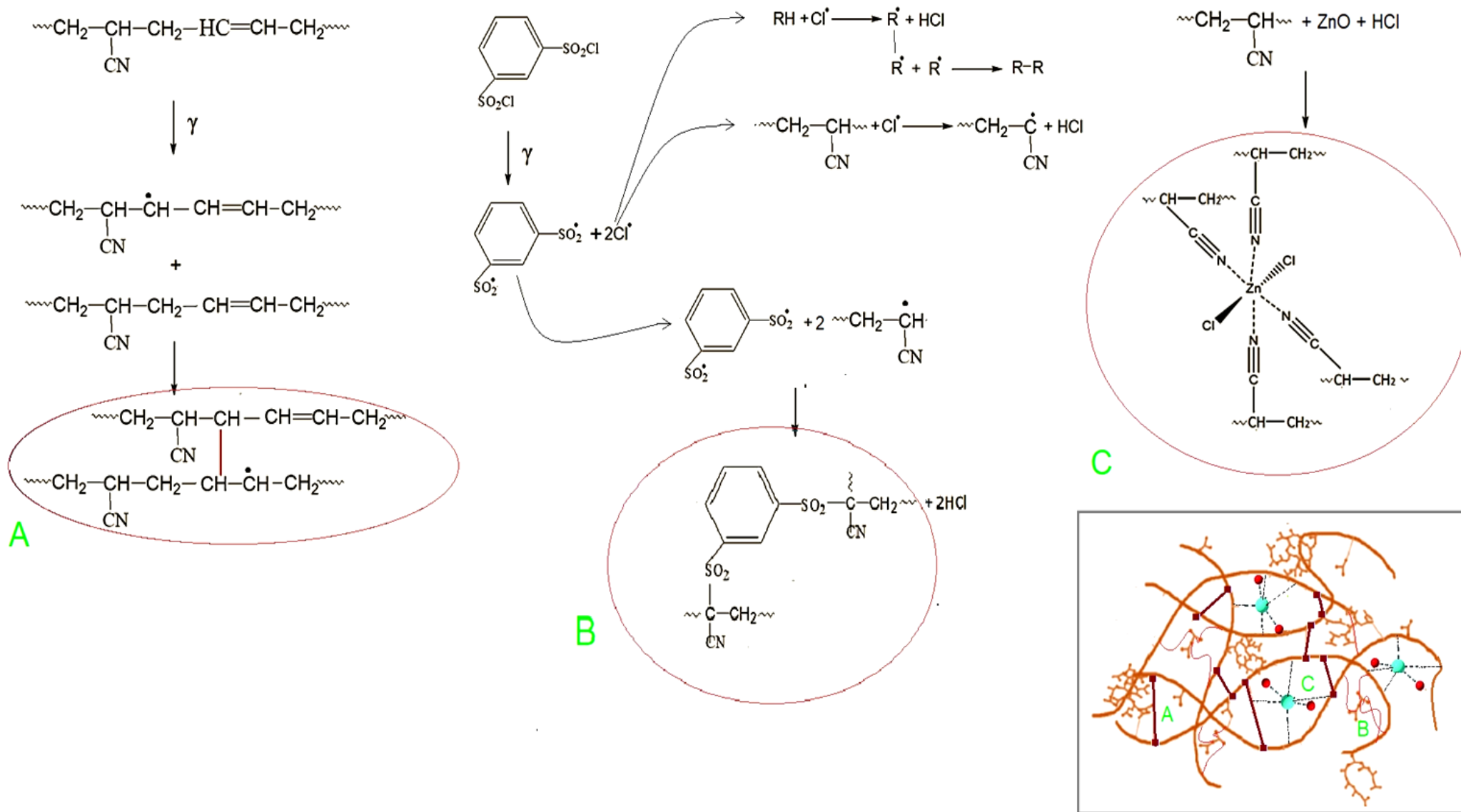


Рис. 4.2.2. Вероятная схема радиационной вулканизации БНК-ZnO-ДСХБ: А-радикальное сшивание БНК, В-Разложение ДСХБ и формирование пространственной структуры, С-Образование координационного комплекса

4.3. Изучение морфологии поверхности нанокompозитов с использованием сканирующей электронной микроскопии (СЭМ)

Известно, что эксплуатационные характеристики эластомерных материалов, во многом зависят от формирования мелкосферолитной надмолекулярной структуры. Размер и форма частиц наполнителя, гомогенное распределение и взаимодействие компонентов на поверхности раздела фаз в процессе механической обработки существенно влияет на тип возникающих надмолекулярных структур [163, с.543, с.544].

Представлялось важным рассмотреть надмолекулярную и морфологическую структуру поверхностного слоя и распределения наноразмерных частиц ZnO , Al_2O_3 , ZrO_2 , в полимерных нанокompозитах. Сканирующая Электронная Микроскопия (СЭМ) была использована для изучения состояния поверхности полимерной пленки, с целью оценки дисперсии частиц наполнителей в эластомере до и после облучения.

Известно, что, помимо двух аналитических величин (удельная поверхность и структурность), которые характеризуют способность нанопорошков усиливать свойства нанокompозита, существует также параметр – активности поверхности. Он определяет силу взаимодействия оксида металла полимером с посредством физической адсорбции и оказывает значительное влияние на параметр пространственной сетки нанокompозитов [161, с.156].

По результатам СЭМ (рис. 4.3.1.) можно утверждать, что нанокompозиты состоят из изолированных электронно-контрастных наночастиц (ZnO , Al_2O_3 и ZrO_2) и характеризуются набором мелкозернистых частиц с характерными размерами в диапазоне от 20 до 300 нм. Отмечены также агломераты до 800 нм. Как видно из рисунка рис. 4.3.1. (b, c, d) по всему объему полимерной матрицы, наблюдается непрерывное, а также и неоднородное распределение наночастиц ZnO , Al_2O_3 и ZrO_2 .

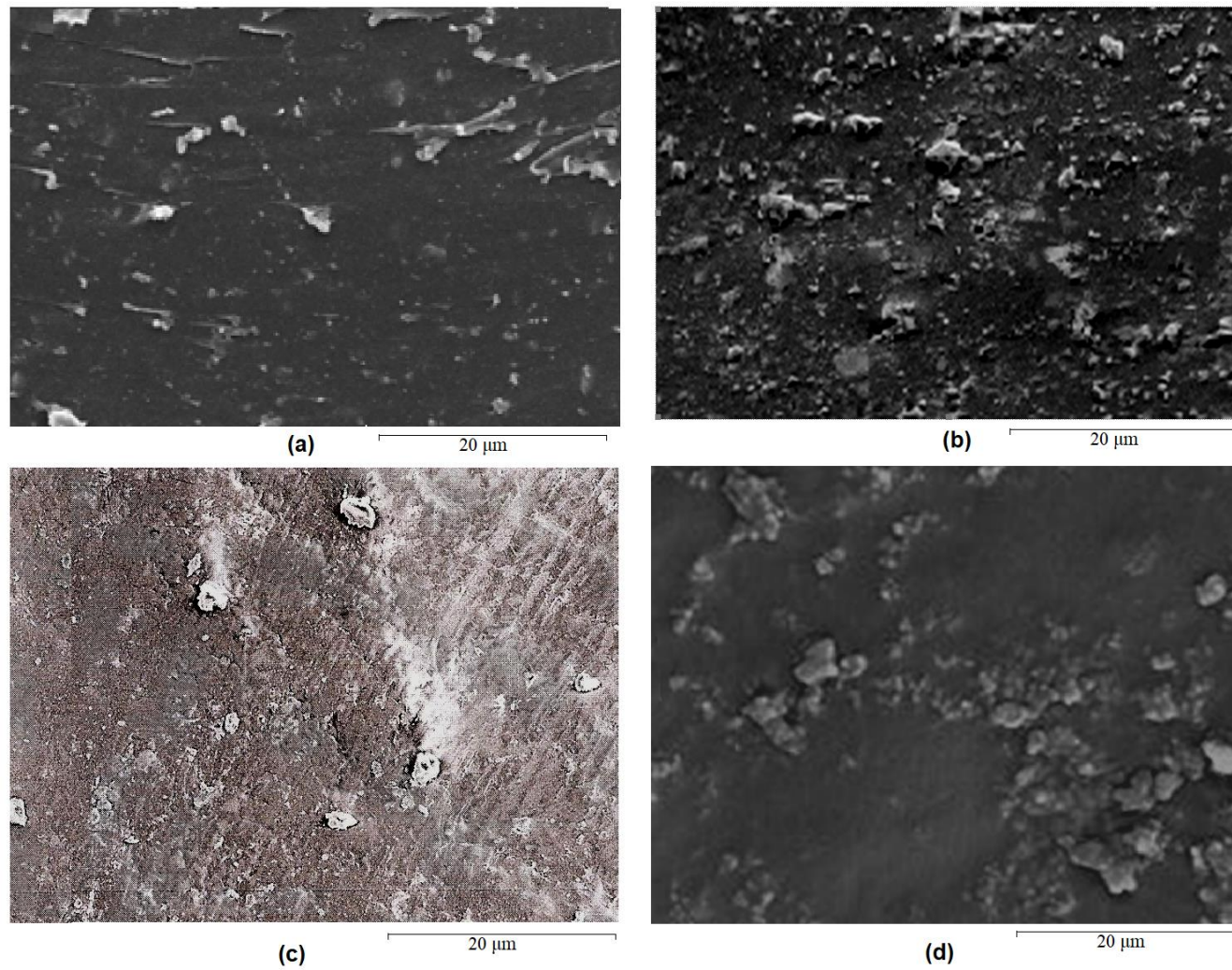


Рис. 4.3.1. СЭМ–изображение необлученных нанокомпозитов на основе БНК с участием наноксид металлов: а– чистый БНК, б– ZnO, с– Al₂O₃, d– ZrO₂

Неоднородность и неравномерность распределения неорганического компонента в объеме образца можно обосновать с высокой поверхностной энергией наночастиц. Так как, они создают микроразмерные скопления частиц (агломератов) со сложной структурой, следовательно, приводят к уменьшению их площади поверхности. Это приводит к уменьшению границы раздела между оксидом металла и другими компонентами. Такие агломераты видны во всех образцах. Эти частицы могут вызвать увеличение плотности поперечных связей в вулканизатах, что может ухудшать эксплуатационные свойства эластомера.

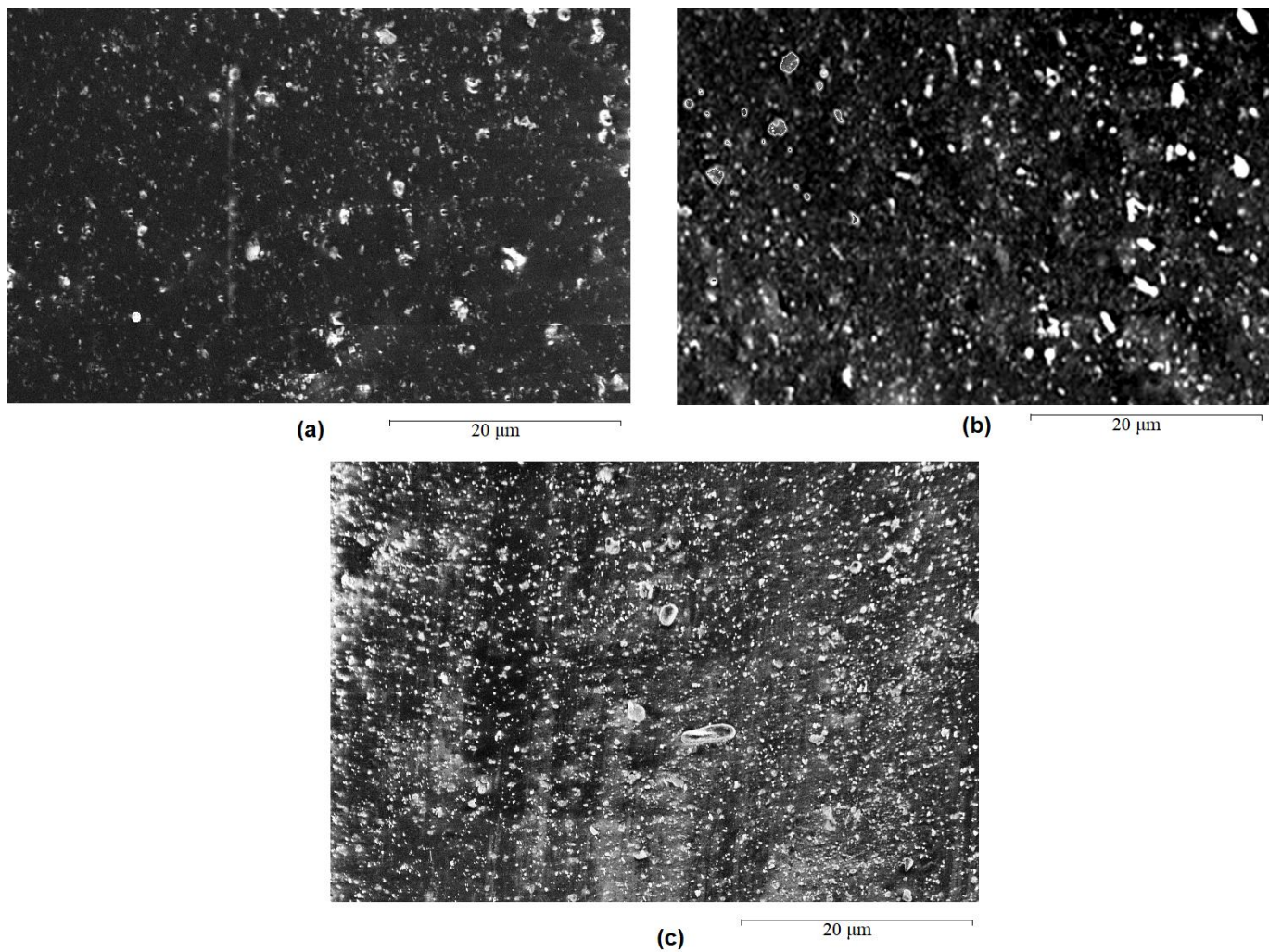
С другой стороны, оказалось, что при излучении (250 кГр) с участием ДСХБ, картина распределения наночастиц в полимерной матрице изменилась и стала более равномерной.

В изучаемых системах роль сшивающего агента ДСХБ, является как усилитель межфазной адгезии компонента, что, очевидно, влияет на степень совместимости всех компонентов [42, с.286].

На рис. 4.3.2. (а, b, с) представлены поверхности нанообразцов подвергнутых действием γ -излучений (250 кГр). Из рисунка видны как агломераты, так и отдельные наночастицы.

Радиационная обработка соответствующих образцов способствуют разрушению крупных агломератов и образованию наноразмерных частиц (менее 200 нм), а также заметно увеличивается плотность их упаковки из-за эффекта межфазного взаимодействия каучука и нанонаполнителей.

Гладкая и однородная поверхность резины является показателем структурной целостности наблюдаемых образцов, что способствовало получению хороших механических свойств.



**Рис. 4.3.2. СЭМ–изображение облученных нанокompозитов на основе БНК с участием нанооксид металлов:
a– ZnO, b– Al₂O₃, c– ZrO₂**

4.4. Рентгенодифракционный структурно–фазовый анализ нанокомпозитов

Как известно, ориентация и размер частиц является важным фактором в определении механических свойств материала [67, т.22, с. 809]. В работе методом рентгеноструктурного анализа изучено размер частиц, полиморфный состав, структура и морфология нанокомпозитов. Рентгенограмма наночастиц наблюдалась в широком диапазоне углов Брэгга (θ).

Прежде всего рассматривали структуру чистого БНК, взятого в качестве матрицы. Его рентгеноструктурный анализ показан на рисунке 4.4.1. Аморфная природа каучука проявлялась по широкому пику при эквивалентном угле Брэгга в пределах $2\theta=20^\circ$ [42, с.125].

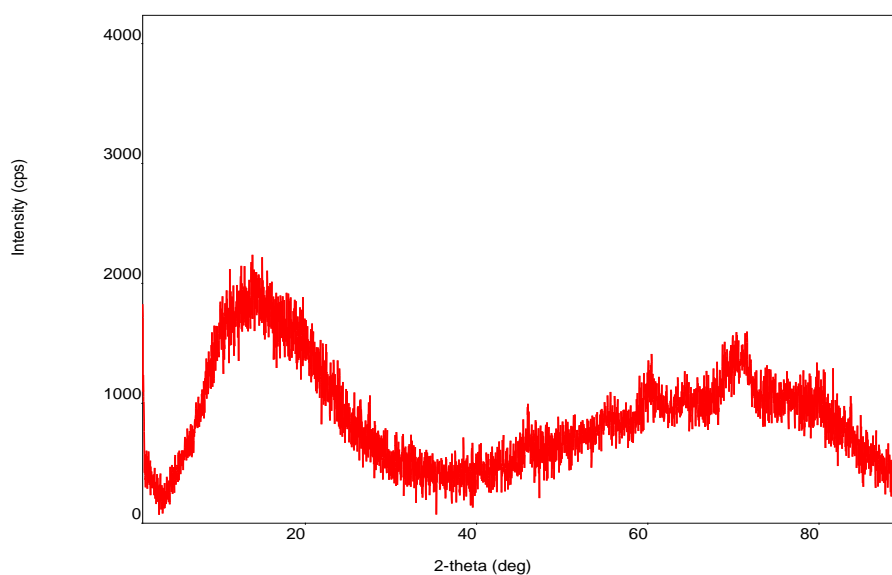


Рис. 4.4.1. Рентгеновские дифрактограммы чистого бутадиеннитрильного каучука

В дальнейшем были проведены рентгенофазовый анализ невулканизированных резиновых смесей, наполненных оксидами Zn, Al, Zr и с другими добавками, чтобы понять структуру этих образцов, и определить размер образовавшихся здесь частиц. На рис. 4.4.2. (а) приведены результаты анализа композита БНК–ZnO–ДСХБ. Полученные данные хорошо согласуются

с картой Объединенного комитета по стандартам порошковой дифракции (JCPDS) карточка JCPDS PDF № 36–1451.

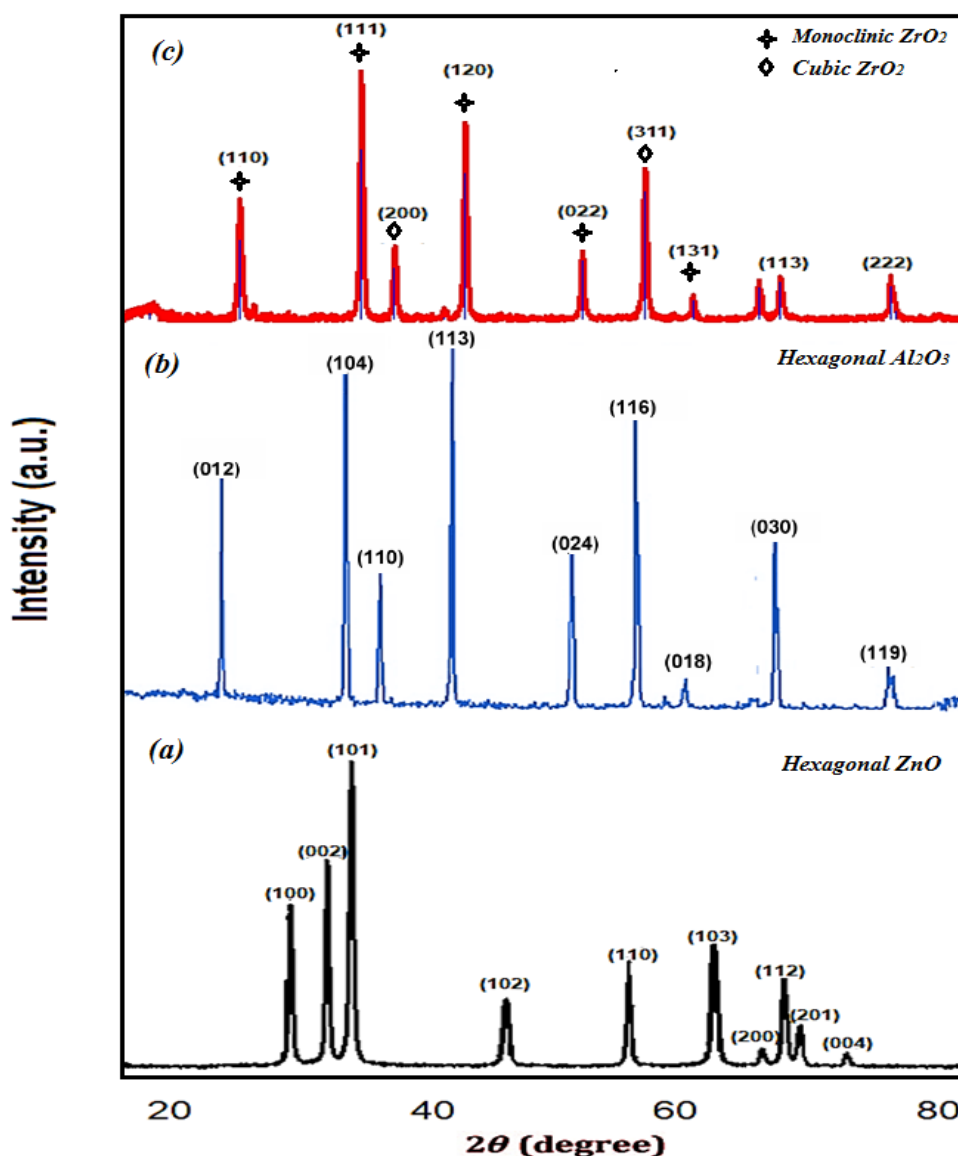


Рисунок 4.4.2. РФА анализ бинарных нанокompозитов на основе БНК и наноксид металлов: а– ZnO, б– Al₂O₃, с– ZrO₂

Как выяснилось впоследствии, наиболее сильные пики относятся к наночастицам ZnO, образованным в гексагональной фазе и наблюдаются при интервале $2\theta=31\text{--}69^\circ$, соответствующих плоскостям решетки (100), (002), (101), (102), (110), (103) и (112) соответственно. Средний размер частиц рассчитанный по методу Шеррера в композите составил в диапазоне 15 – 65 нм. Как показано на рис. 4.4.2. (b) рентгенограммы композитов с участием Al₂O₃

показали, дифракционные пики $2\theta = 26,9^\circ, 35,1^\circ, 37,0^\circ, 43,4^\circ, 57,5^\circ, 68,1^\circ, 69,2$ и $77,9^\circ$ соответствующих плоскостям решетки (012), (104), (110), (113), (024), (116), (030) и (119). Наночастицы имеют гексагональную структуру и согласуются профилем $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, что хорошо согласуется со стандартами JCPDS (карточка JCPDS № 87–0245). Средний размер кристаллитов рассчитанный по методу Шеррера в композите составил в диапазоне 15 – 44 нм. На рисунке 4.4.2. (с) обнаружены острые пики, что указывает на хорошие кристаллические частицы, соответствующие закону Брэгга. Из рисунка видно, что нанкомпозиты с участием ZrO_2 дают 67,5 % моноклинной и 32,5 % кубической фазы циркония со средним размером кристаллов 19–65 нм. Наблюдаемые кристаллические фазы, т.е. моноклинная фаза (карточка JCPDS № 81–1314) и кубическая фаза ZrO_2 (карточка JCPDS № 49–1642) хорошо соотносятся с эталонными данными порошковой дифракции.

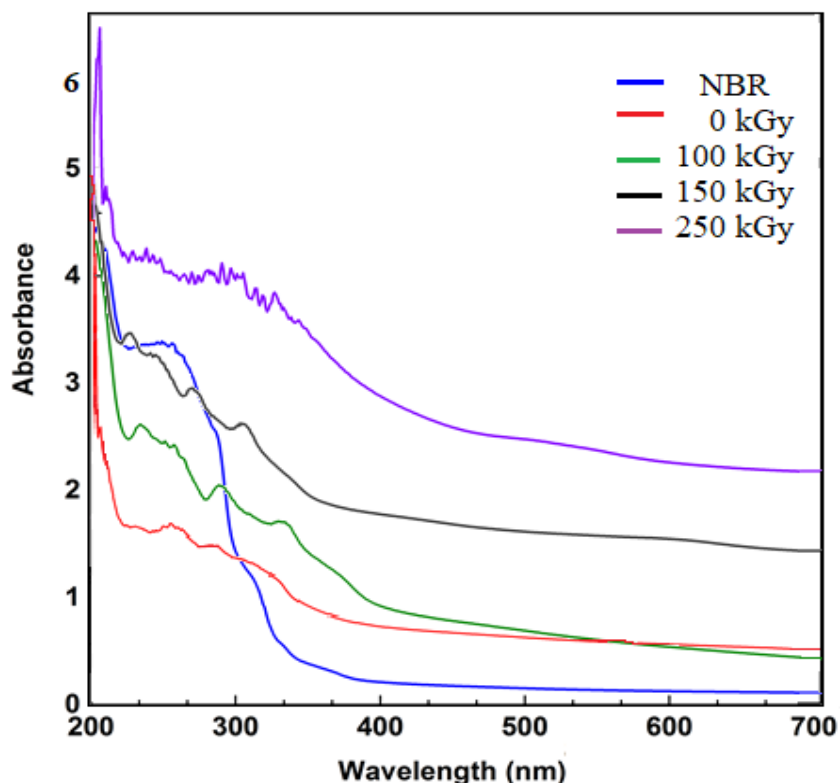
Кроме того в спектрах во всех смесях наблюдаются явные изменения при малых углах Брэгга с появлением широкого пика между $2\theta=10^\circ$ и 30° что характерны для аморфных структур, и приписываются присутствию каучука.

4.5. Исследование поглощения БНК– ZrO_2 –ДСХБ композитов в видимой и УФ областях спектра в зависимости от дозы облучения

Для современного этапа развития науки и техники характерно выдвигать задачи разработки и детального изучения новых материалов. Как известно, большинство органических соединений, имеют системы сопряженных двойных связей, что оказывают большое влияние на длину волны пика и интенсивности поглощения [110, т. 6, с. 32]. Это можно объяснить тем фактом, что оптическое поглощение каучуков связано с концентрацией двойных связей, наличие которых можно определить с помощью УФ–видимой спектроскопии.

Образцы, подвергшиеся воздействию гамма–квантов, были охарактеризованы с помощью УФ – Вид спектроскопии, которая показывает

сдвиг значения края поглощения после ионизации в сторону более высоких длин волн. На рис. 4.5.1. показаны спектры композита модифицированных с нано ZrO_2 при комнатной температуре после облучения различными дозами.



**Рис. 4.5.1. УФ – Вид спектр БНК и БНК/ ZrO_2 /ДСХБ
нанокompозита полученного гамма излучением**

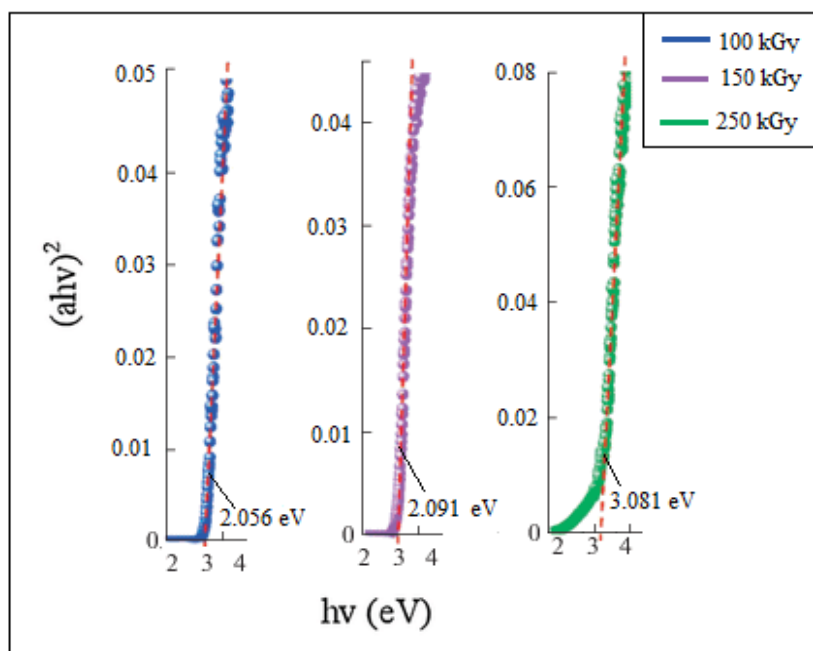
На рис. 4.5.1. представлены УФ–видимые спектры чистого БНК и БНК композита, модифицированного нано- ZrO_2 , при комнатной температуре после облучения различными дозами. УФ–спектры БНК, наблюдаемые при 294 нм, обуславливается переходом полимера из π в π^* [57, с.90]. Как видно из рисунка, образцы, содержащие ZrO_2 , поглощают излучение в большем диапазоне, чем чистые полимеры. Другими словами, интенсивность и ширина пиков у всех композитов значительно выше, чем у чистого полимера. Это обуславливается межфазным взаимодействием между полимером и наночастицами в результате излучения. Нужно отметить что, в зависимости от дозы облучения часть

наблюдаемых сигналов в УФ – Вид спектре оставалась неизменной, а некоторые из них, показывающие небольшой сдвиг пика поглощения в сторону большей длины волны, изменялись, а также появлялись новые сигналы. Обнаружено, что, электронные переходы связанные с $n \rightarrow \pi^*$ переходом C=N связей в БНК смещаются в области более высоких длин волн для всех композитов. Проведенные исследования показали, что нанокompозиты с участием ZrO_2 поглощают свет с длиной волны более 280 нм, причем интенсивность оптического поглощения увеличивается с увеличением дозы облучения. При увеличении дозы облучения от 100 до 250 кГр интенсивность поглощения увеличивается с увеличением дозы. Интенсивность и ширина УФ–пиков максимальны для нанокompозитов облученных при дозе 250 кГр. С другой стороны, для нанокompозитов можно сказать, что пик спектра смещался от 317 нм до 356 нм в зависимости от дозы.

Как известно, ширина и интенсивность УФ–пика связана с агломерацией наночастиц, что препятствует прохождению световой энергии через матрицу [53, т.26, с.5305]. Ширина запрещенной зоны пленок оценивалась с помощью соотношения Тауца [95, т.22, с.342]. Рассчитав оптическую ширину запрещенной зоны также, можно исследовать распределение и диспергирование частиц наполнителя по объему композита. Из литературы известно, что, эластомеры обычно имеют большую ширину запрещенной зоны $\sim 5\text{--}6$ эВ [154, с.347].

На рис. 4.5.2. представлена зависимость $(\alpha h\nu)^2$ от энергии фотонов для облученных композитов на основе БНК. Оптическую ширину запрещенной зоны (E_g) выводится из пересечения экстраполированные линии от линейной части кривых с осью $h\nu$. Увеличение энергии поглощения электронов проводимости с 2,056 до 3,081 эВ, указывает на уменьшение размера частиц с увеличением дозы. Размер частиц как уже сообщалось выше, по результатам СЭМ и РФА, подтвердили, что по мере увеличения дозы распределение частиц и дисперсности увеличиваются, а размер частиц и агломерация уменьшаются.

Кроме того, с увеличением поглощённой дозы цвет плёнки изменился на темно-коричневый цвет. И по сравнению с чистой пленкой БНК, прозрачность композитных пленок на основе БНК/ ZrO_2 /ДСХБ была потеряна.



4.5.2. Зависимость $(\alpha h\nu)^2$ от энергии фотонов для облученных композитов

Полученные результаты свидетельствуют о том, что чем выше доза облучения, тем больше ультрафиолетовых лучей могут поглощать гибридные нанокompозитные пленки на основе БНК.

4.6. Заключение к главе IV

Бессерная вулканизация каучуков, в частности радиационно-химическая вулканизация с наноксидами металлов является перспективной для получения эластомерных материалов устойчивых против старения. Но отсутствие разработки теоретических вопросов химизма и механизма вулканизации галлоидными соединениями в присутствии наноксидов металлов затрудняет решение практических вопросов вулканизации. Исследовались химические процессы вулканизации при использовании в качестве активатора нано

порошков оксида цинка и сшивающего агента дисульфохлорид бензола. Показано, что ненаполненные вулканизаты с наноксидом цинком с участием ДСХБ, за счет отщепления активного кольца ведет химическую реакцию во взаимодействие сшивающего агента с двойными связями каучука. Образующиеся при этом поперечные связи содержат сульфоновые группы. В результате рассмотрено изменение химического состава и структуры модельных смесей. Обнаружено, что для всех исследуемых нано оксидов металлов с увеличением продолжительности прогрева и дозы облучения количество общего хлора снижается, а количество хлора, вступившего во взаимодействие с наноксидами металлов, увеличивается.

При этом концентрация поперечных связей в объеме вулканизата возрастает, а число сшитых молекул снижается при увеличении прогрева и облучения. Вероятно, лабильность исследуемых вулканизационных структур приводит к повышению выхода концентрации эффективных поперечных связей. Более низкий выход числа сшитых молекул в радиационно–химическом процессе с наноксидами металлов, свидетельствуют о большой роли межмолекулярного взаимодействия в повышении поперечных связей.

В присутствии донора свободных радикалов пероксида дикумила, выход поперечного сшивания в вулканизатах существенно возрастает, однако этот процесс в облученных системах очень низкий.

Изучение поведения низкомолекулярного ДСХБ в эластомерных средах дает важную информацию для изучения химических реакций в этих системах. Установлено, что в процессе вулканизации происходит химическое присоединение ДСХБ к каучуку. ЭПР спектры показывают, что, образование СТС связано с тем, что при термохимических условиях сшивания происходит распад на свободные радикалы макромолекул полимера. Это подтверждается количественным и качественным определением хлора в вулканизатах и в смеси, а также ИК–спектрами вулканизатов. Кроме того, образующийся в системе хлорид цинка участвует в образовании лабильных координационных поперечных связей.

ГЛАВА V.

ФИЗИКО–МЕХАНИЧЕСКИЕ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ

5.1. Влияние метода вулканизации на физико–механические свойства композитов на основе БНК

Вопрос о влиянии структуры эластомеров на свойства вулканизатов является чрезвычайно важным. Его решение позволит создавать эластомерные материалы с заранее заданными свойствами. Однако, эта задача пока еще далека от завершения. Поэтому в большинстве случаев приходится пользоваться зависимостью от состав и свойства с учетом влияния структурных факторов [17, с.72]. Механические свойства вулканизатов также, зависят от типа и особенностей строения применяемого каучука, типа и дозировки наполнителей, характера вулканизирующей группы, а также от метода вулканизации.

Радиационная вулканизация каучуков является одним из перспективных способов получения ценных продуктов с приемлемыми физико–механическими свойствами, без необходимости добавления различных ингредиентов, обычно используемых в традиционных методах. Бутадиен–нитрильный каучук классифицируются как полимер преимущественно радиационно–химического типа сшивания [193, с.42, с.329].

В связи с изложенным представлялось целесообразным использовать для БНК методы радиационной вулканизации, которые позволят полностью исключить из рецептуры вулканизирующие агенты тиурама, каптакса и серы, не ухудшая эксплуатационные свойства. Представлялось необходимым выяснить в какой мере изменяются механические свойства вулканизатов полученные без применения элементарной серы. С целью получения эластомерных материалов

с улучшенными физико–механическими свойствами предложенные нами, резиновые смеси, полученные термическим и терморadiационным методами, сравнивали с модельной смесью, полученной в результате серной вулканизации. Содержание состава изучаемых материалов приведены в таблице 5.1.1.

Таблица 5.1.1.

Основные компоненты и их содержание в эластомерных смесях на основе БНК. 1 – известный, 2,3 – предлагаемые

Компоненты (мас.ч.на 100 мас.ч.эластомера)	Способ вулканизации		
	Известный [133, с.108] Термический 423К × 40'	Радиационный Д=500кГр	Термо– Радиационный 423 К × 5' Д=250кГр
	С–S _x –С	С–С	С–С; С–S _x –С
	1	2	3
БНК	100	100	100
Сера	2.0	–	0.2
Альтакс	1.5	–	–
ДСХБ	–	3.0	3.0
ДАФСТ	–	3.0	3.0
ZnO	5.0	–	–
ZnO (нано)	–	3.0	3.0
Мазут	–	4.0	4.0
Битум	–	5.0	5.0
Стериновая кислота	2.0	–	–
Неозон –Д	6.0	–	–
Технический углерод (П324)	50	50	50

Надо отметить, что для получения вулканизатов радиационным и терморadiационным методами с высокими физико–механическими

характеристиками требуется высокая дозировка технического углерода. Согласно, литературным данным для смесей, наполненных техническим углеродом, для улучшения состояния дисперсии сшивок, по существу эквивалентно увеличение эффективной плотности сшивок, что отражается на топологических характеристиках сети [104, т.49, с.337]. Также [25, с.202] известно, что параметры смешивания, температуры и дозы излучения в процессе вулканизации могут вызвать локальные неоднородности плотности сшивания и, таким образом, оказать существенное влияние на механические свойства и характеристики конечного материала.

Принимается во внимание тот факт, что с увеличением плотности поперечных связей увеличивается распределение длин цепей между поперечными связями, а прочностные свойства снижаются за счет снижения их способности к растяжению. Кроме того, межфазное взаимодействие между матрицей БНК и наполнителем оказывает значительное влияние на конечные механические свойства. Как показали ранее полученные результаты, ДСХБ в присутствии наночастиц и ТУ проявляет «сверхаддитивное» влияние на сшивающий эффект и значительно повышает механические свойства вулканизатов.

В таблице 5.1 2. приведены основные физико–механические показатели известного (химический) и предлагаемых (радиационных и терморadiационных) вулканизатов с участием наночастиц оксида цинка. Существенные преимущества в ряде свойств получаются при комбинации радиационного и термического способов вулканизации. Сущность такого терморadiационного метода вулканизации состоит в том, что перед облучением изготовленных по разработанной рецептуре эластомерные смеси вулканизовали в течение 5 мин. при 423К в электропрессе.

Из представленных в таблице 5.1.2. данных видно, что вулканизация БНК при дозе 500 кГр имеет прочность 18 МПа и уступает по прочностным свойствам терморadiационным и серным вулканизатам. Как видно из таблицы, значение твердости по Шору у терморadiационных и серных

вулканизатах одинаковы, а в вулканизатах, полученных методом радиационной сшивки, уменьшилось до 60.

Таблица 5.1.1.

Сравнительные свойства наполненных вулканизатов на основе БНК

Показатели	Вулканизация		
	Хими- ческая	Радиа- ционная	Термо- радиационная
Напряжение при удлинении 300%, МПа	10	8	12
Прочность при растяжении (f_p), МПа	25	18	26
Относительное удлинение (ϵ_p), %	480	600	460
Эластичность по отскоку, %	30	36	32
Твердость (по Шору), ус.ед.	65	60	65
Остаточная деформация при сжатии (20%, 423К, 72 ч.)	62	57	52
Динамическая выносливость при многократном растяжении (N) (150%, 500 цикл/мин) тыс. циклов	20	20	23
Коэффициент теплового старения K, % (423К, 150 ч.)			
по прочности на разрыв (σ)	0,70	0,82	0,85
по удлинению при разрыве (ϵ)	0,52	0,62	0,64
по динамической выносливости (N)	0,75	0,77	0,77
Изменение массы при набухании в смеси бензин–бензол (3:1) (353К, 24ч.), %	38	30	27

Но при этом радиационные вулканизаты по твердости и эластичности также имеют удовлетворительные показатели. С другой стороны, напряжение при 300% удлинении для облученных композитов меньше на 20% за счет влияния поверхностной активности наночастиц ZnO. Для выяснения влияния температуры и условий эксплуатации радиационных вулканизатов проводили сравнительное испытание образцов по накоплению остаточной деформации

при 150°C. Показано, что по накоплению остаточной деформации (ϵ_{oc}) сжатие меньше у терморadiационных вулканизатов и составляет 52%.

Структурные изменения, происходящие в радиационных вулканизатах, оценивали их испытанием на многократное растяжение при 500 циклов в мин. Из этих данных следует, что радиационные вулканизаты на основе БНК обеспечивают меньшее изменение прочностных свойств после облучения и утомления в условиях циклических деформаций растяжение–сжатие, а также большую выносливость вулканизатов, подвергнутых длительному температурному воздействию, при многократном растяжении по сравнению с известной.

Применение разных сшивающих агентов или способов вулканизации приводит к образованию в эластомере различных типов пространственных связей, что, в свою очередь, отражается на химической стойкости вулканизатов. Препятствуя набуханию, которое часто сопровождается химическим взаимодействием среды с эластомером, пространственные связи способствуют увеличению стойкости вулканизатов к жидким средам, если сами эти связи не оказываются слабее связей основной цепи.

Результаты исследования показывают, что вулканизаты полученные с поперечными связями (C–C), превосходят по стойкости к ароматическим углеводородам полисульфидные связи (C–S_x–C), как это наблюдалось, например при действии бензин–бензола (3:1) на радиационных вулканизатах из эластомера БНК.

А величина прочности и эластические свойства у терморadiационных вулканизатов выше, чем у радиационных и серных (табл.5.1.2.). Это можно объяснить содержанием одновременно двух типов C–C и C–S_x–C связей. Сопротивление разрыву (прочность) у терморadiационных вулканизатов ниже чем у серных.

Анализируя довольно большой экспериментальный материал, посвященный вопросам терморadiационной вулканизации, можно сделать выводы, что терморadiационные вулканизаты превосходит по физико

механическим показателям почти все известные термические и пероксидные вулканизаты.

Таким образом, анализ результатов проведенных исследований позволяет сделать вывод, что вулканизаты на основе БНК, полученные терморadiационным способом, в присутствии ДСХБ, ДАФСТ, НЧ оксида цинка и технического углерода превосходят известные серные вулканизаты (С-S_x-С) по стойкости, эластичности, накоплению остаточной деформации. По результатам оценки радиационные вулканизаты уступают терморadiационным по прочностным свойствам, но превосходят сернистые вулканизаты по стойкости к термическому старению и растворителям.

Полученные составы и методы были рекомендованы к применению в рецептурах ЭМ для изготовления агрессивоустойчивых материалов.

5.2. Изучение процесса старения радиационных и терморadiационных вулканизатов в агрессивных средах

Для выяснения влияния температуры и условий эксплуатации на работоспособность эластомерных материалов (уплотнителей), которые используются в качестве герметика на буровых установках, проводили сравнительные испытания в агрессивных средах. Полученные данные свидетельствуют о том, что у серных уплотнителей степень набухания и накопление остаточной деформации сжатия меньше, а коэффициент теплового старения в морской воде и нефтеносных растворах больше, чем у серных эластомеров. Прочность при растяжении после контакта со средой для радиационных вулканизатов оказалась ниже, чем у серных и терморadiационных (табл.5.2.1.).

Таблица 5.2.1.

Изменение физико– механических показателей ЭМ–ов в процессе старения радиационных и терморadiационных образцов после испытания в морской воде и в нефтеносном растворе

Показатели	Вулканизация		
	Серная	Радиационная	Терморadiационная
Условная прочность при растяжении (fp), МПа			
морская вода	11	8	14
нефтеносный раствор	13	10	15
Коэффициент теплового старения для прочности на разрыв (σ), %			
морская вода	0,63	0,72	0,80
нефтеносный раствор	0,77	0,71	0,79
Коэффициент теплового старения для относительного удлинения при разрыве (ϵ), %			
морская вода	0,71	0,80	0,92
нефтеносный раствор	0,87	0,82	0,89
Накопление остаточной деформации при сжатии, %			
морская вода	57	55	55
нефтеносный раствор	45	42	40
Изменение массы после набухания, % (масс.)			
морская вода	114	100	105
нефтеносный раствор	65	58	60

Физико–механические свойства, гелеобразование и сшивание полимерных цепей в конечном счете зависят от свойств обеих структурных сетей, взаимодействия между этими сетями, количества связей между каучуком и оксидами металлов, а также их прочности.

Для выяснения влияния температуры и условий эксплуатации на работоспособность эластомерных материалов (уплотнений), используемых в качестве уплотнителей и паркеров на буровых установках, были проведены

сравнительные испытания в агрессивных средах. Из данных, приведенных в таблице 5.2.1., хорошо видно, что вулканизаты на основе БНК обладают хорошей стойкостью к старению.

Полученные данные свидетельствуют о том, что степень набухания и накопления остаточной деформации при сжатии для серных вулканизатов больше чем у радиационных композитов, а коэффициенты термического старения в морской воде и нефтесодержащем растворе меньше. Детальный анализ табл. 3 показывает, что предел прочности при растяжении радиационных вулканизатов был ниже, чем в серо- и терморационновулканизованных образцах после контакта с агрессивными средами.

Общеизвестно, что предел прочности вулканизатов после старения снижается [12, с.76]. Вулканизованные серой смеси БНК особенно подвержены снижению прочности на разрыв более чем на 20% после старения, что недопустимо по стандарту.

Как правило, вулканизаты, вулканизованные серой, показывают хорошие упругие и динамические свойства и обладают высокими значениями прочности на растяжение и разрыв.

Однако из-за низкие энергии диссоциации сульфидных поперечных связей серные вулканизаты, проявляют плохие свойства при высоких температурах, такие как старение.

Важно отметить, что влияние характера сшивки на прочность вулканизатов объясняется различием энергий этих связей. Известно, что энергия связей уменьшается при переходе от C–C к C–S_x–C.

На рис. 5.2.1. представлена зависимость коэффициентов старения от предела прочности при растяжении и относительного удлинения при разрыве в агрессивных средах.

Из диаграмм видно, что эффект старения наиболее выражен у вулканизатов, полученных обычной серной вулканизацией.

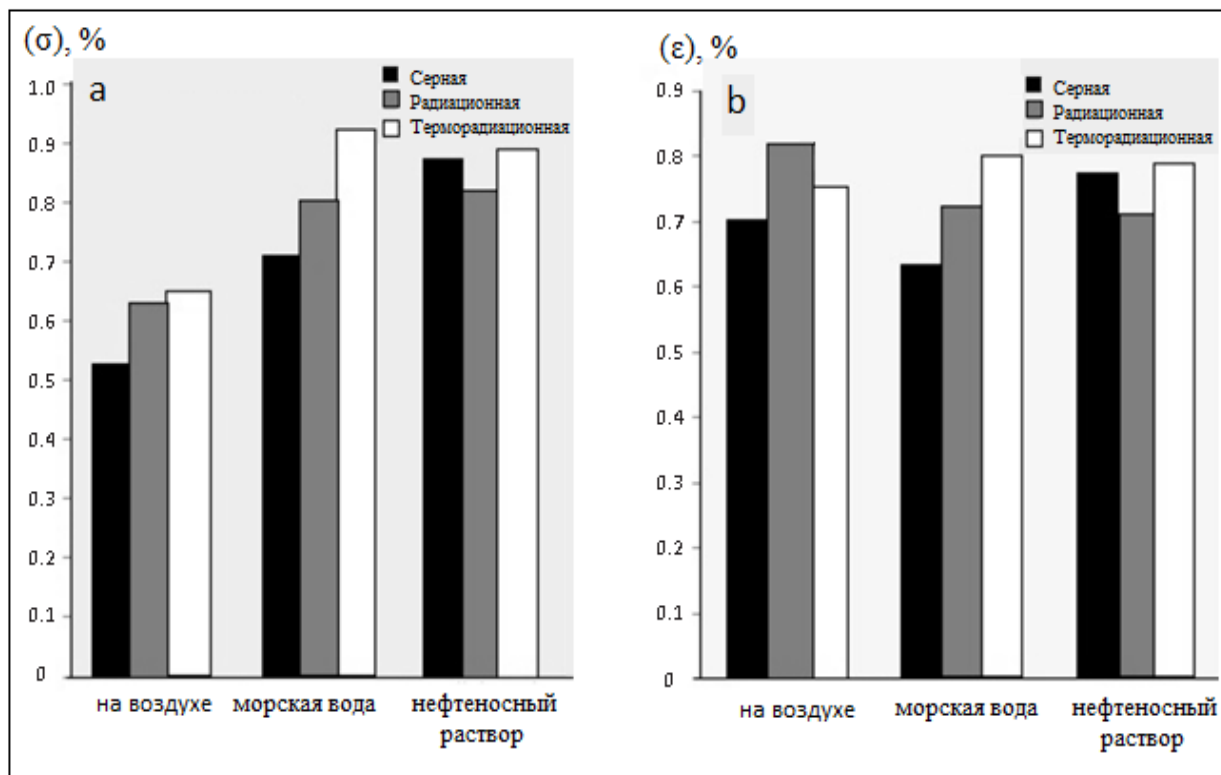


Рис. 5.2.1. Зависимость коэффициентов старения от предела прочности при растяжении и относительного удлинения при разрыве в воздухе и агрессивных средах

Считается, что распределение длин поперечных связей между соседними узлами в сети вулканизации позволяет легко перестраивать молекулярные цепи под действием механических напряжений. Но в случае энергетически слабых связей (типа $-C-S_x-C-$) молекулярные цепи при растяжении рвутся. Наличие большого количества таких связей в структуре вулканизата приводит к ухудшению термостойкости и снижению сопротивления реверсии.

Прочность вулканизатов, образованных одним типом связи, определяется долей упругой эффективной части сетки. Например, трехмерные сетки, образующиеся при радиационной вулканизации, приводят к определенным напряжениям в структуре вулканизата.

Термостойкие связи $-C-C-$ необратимо фиксируют эти напряжения, а легко перестраивающиеся (при температурах) полисульфидные связи

способствуют протеканию релаксационных процессов. В результате возникает сетка без сильных внутренних напряжений [29, с.30].

Подводя итоги проведенных исследований, можно сделать вывод, что эластомерные материалы на основе БНК и нано-ZnO, полученные радиационно-химическим методом в присутствии сшивающего агента ДСХБ и сенсibilизатора ДАФСТ, превосходят вулканизаты серы по стойкости к старению при высоких температурах и динамической выносливости при многократных испытаниях на растяжение в агрессивных средах.

На рис. 5.2.2. показана морфология поверхности композита БНК-ZnO-ДСХБ-ДАФСТ-мазут-битум полученные терморadiационным методом после испытания в агрессивных средах (в воздухе (а), морской воде (б) и нефтесодержащем растворе (в)). Из рисунка, можно увидеть очевидные изменения между морфологией поверхности после термического старения на воздухе, в морской воде и нефтесодержащем растворе. Обычно морфология смесей гетерогенных полимеров зависят от состава смеси, вязкости отдельных компонентов и метода обработки. Как показано на изображениях, отдельные частицы хорошо диспергированы в непрерывной матрице без небольших размеров агломератов. Некоторые агломераты (белые шарики и стержневидные частицы) которые показаны на рис. 5.2.2. (а и б) представляют собой наночастицы ZnO.

Как показано на СЭМ-изображениях, на вулканизатах после выдержки в морской воде и нефтесодержащем растворе появляются трещины. Образец, который хранился в маслосодержащем растворе, потемнел, а видимые трещины стали более отчетливыми (рис. 5.2.2. (с)).

Таким образом, анализ результатов проведенных исследований позволяет сделать вывод, что эластомерные материалы (ЭМ) на основе БНК и наноксид цинка полученные радиационно-химическим способом в присутствии сшивающего агента и сенсibilизатора (ДСХБ, ДАФСТ) превосходят серные вулканизаты по стойкости тепловому старению и динамической выносливости при многократном растяжении в агрессивных средах.

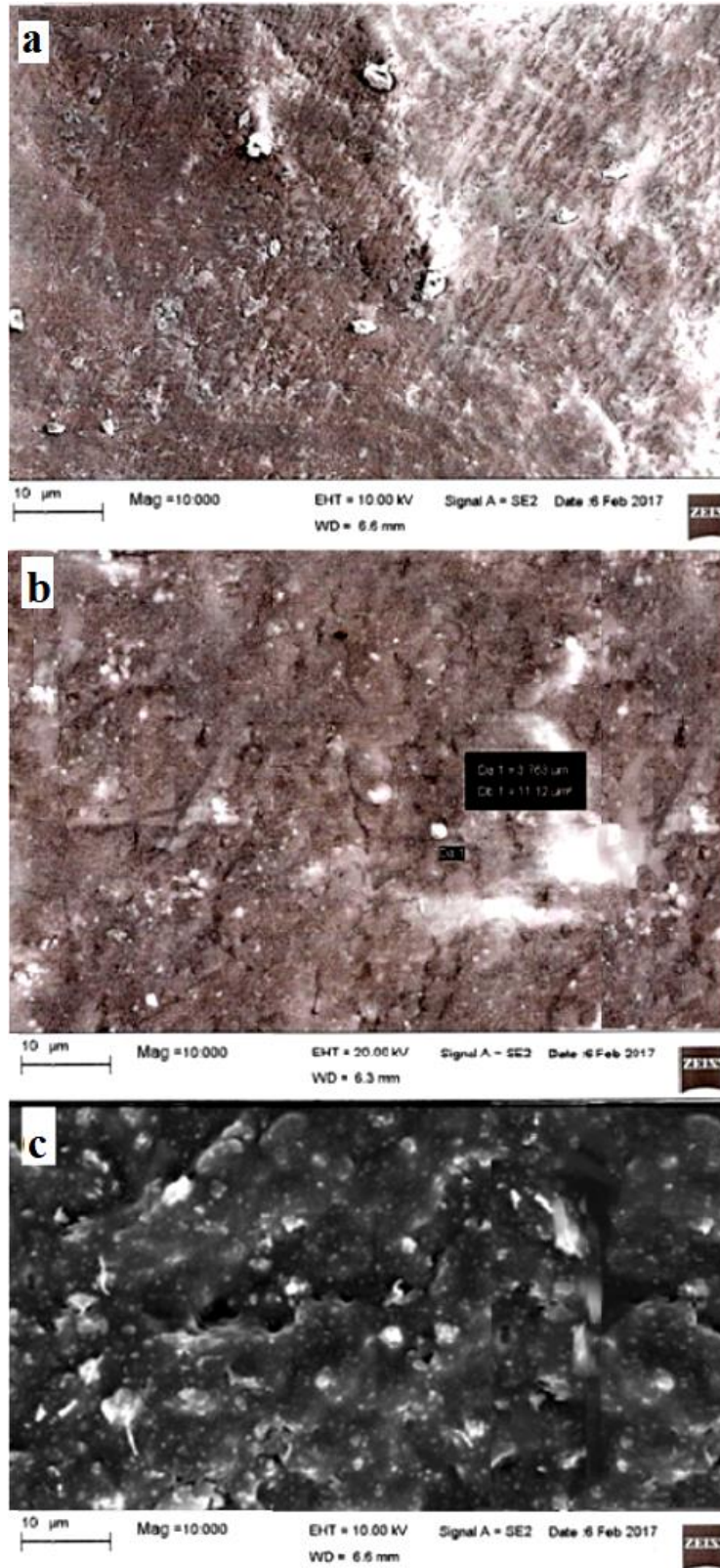


Рис. 5.2.2. Морфология поверхности вулканизатов БНК после термического старения на воздухе (а), морской воде (б) и нефтеносном растворе (в)

5.3. Диэлектрические свойства облученных и необлученных нанокompозитов на основе БНК

По своим электрическим свойствам большинство эластомеров являются типичными диэлектриками. В последние годы интенсивный поиск электропроводных полимеров стремительно развивается. Благодаря легкости монтажа и устойчивости к большинству химических сред, электропроводящие полимеры используются в производстве антистатических покрытий для топливных баков, электромагнитных защитных покрытий, высокоомных резисторов и электрических неметаллических нагревателей [2, с. 32, с.106].

Электрические свойства полимеров зависят от химического строения и физического состояния полимеров, от условий их испытаний и эксплуатации, в частности, от частоты и амплитуды напряженности внешнего поля, температуры, влажности среды [11, с.9, с.119]. БНК с содержанием 40% акрилонитрила широко применяются в качестве электропроводящих материалов для изготовления кабелей, шлангов, а также для деталей аппаратуры, эксплуатируемых в условиях растворителей в нефтяной промышленности. Электроизоляционные свойства у них неудовлетворительные, что обуславливается полярным строением полимера и низким удельным сопротивлением резин, из-за присутствия в макромолекуле нитрильных групп [11, с.48].

Хорошо известно, что диэлектрическая проницаемость характеризует степень поляризации (межфазной, ориентационной, атомной и электронной поляризации) материалов при внесении диэлектрика в электрическое поле. В зависимости от области применения используются различные материалы с различными значениями диэлектрических постоянных. Так как, для конденсаторов диэлектрическая проницаемость материала должна быть больше, в то время как в изолирующего материала требуется меньшая диэлектрическая проницаемость. Как известно, на величину диэлектрической

проницаемости композита влияет тип полимерной матрицы, частицы и образованной ими межфазной области. БНК является высокополярным каучуком из-за сильнополярной группы $C\equiv N$, что вносит значительную ориентационную поляризацию в диэлектрические свойства и по сравнению с большинством неполярных полимеров, он имеет более высокую диэлектрическую проницаемость. Эффективным методом для повышения его диэлектрической проницаемости является наполнение неорганическими порошками с высокой диэлектрической проницаемостью.

Диэлектрические свойства композитов были исследованы для определения влияния типов наполнителей на свойства композита и направлено на получение материала с высокой диэлектрической проницаемостью. Изучались электрические свойства композитов на основе БНК, модифицированные ZnO в размере 20–25 нм, Al_2O_3 и ZrO_2 в размере около 20–30 нм, производилось измерение диэлектрической проницаемости (ϵ') и тангенса угла диэлектрических потерь ($\tan\delta$).

На рис. 5.3.1. представлены изменение диэлектрической проницаемости (ϵ') в диапазоне частот от 100 Гц до 10 МГц при комнатной температуре термических композитов на основе БНК в присутствии нано оксид металлов и без оксида.

Было замечено, что с увеличением частоты диэлектрическая проницаемость и коэффициент диэлектрических потерь для чистого БНК постепенно уменьшаются. Это можно объяснить тем, что поляризация не поспевает за изменениями приложенного электрического поля и вызывает потерю энергии, которая представлена как диэлектрические потери [110, т.6., с.31].

При низких частотах проявляются межфазная поляризация Максвелла–Вагнера–Силларса (МВС) [3, с.26, с.28]. Из-за наличия различных добавок сам чистый БНК считается гетерогенной системой и поляризация Максвелла–Вагнера–Силларса обусловлена скоплением электронов и ионов на границе раздела неоднородного диэлектрика под действием электрического поля.

Как видно из графика после 10^4 Гц частот величина диэлектрической проницаемости уменьшается и наблюдается явный пик потерь, что связано дипольной поляризацией (диполь–дипольные притяжения $C\equiv N$ групп). В литературе изменение диэлектрических свойств с изменением частоты объясняется также, с дебаевским механизмом релаксации [66, с.39].

На рис. 5.3.1. также показано сравнение значения диэлектрической проницаемости композитов на основе $ZnO/БНК$, $Al_2O_3/БНК$ и $ZrO_2/БНК$. Было замечено, что, изменение диэлектрической проницаемости с изменением частоты в целом такая же как у чистого БНК, потому как БНК была непрерывной полимерной фазой для всех композиционных материалов (матрицей). Но в отличие от БНК, нанокompозиты с функциональными наполнителями имели высокие значения диэлектрической проницаемости на несколько порядков. Улучшение диэлектрических свойств у композитов, непосредственно связано, с тем, что наполнители имели большие значения диэлектрической проницаемости.

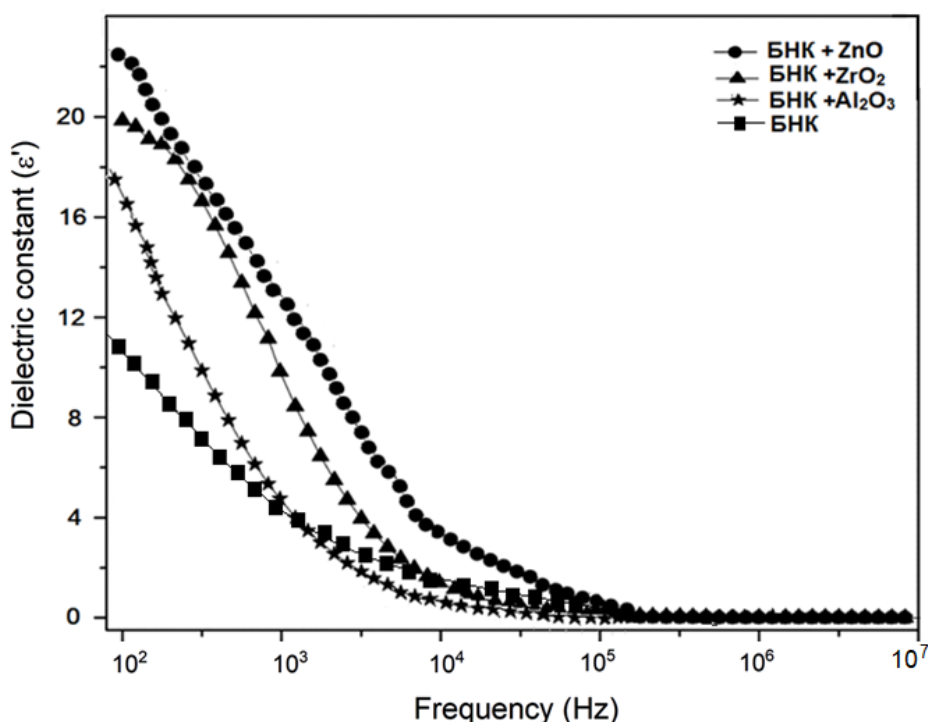


Рис. 5.3.1. Частотная зависимость диэлектрической проницаемости (ϵ') $MeO/БНК$ композита до облучения

Кроме того, накопление свободных зарядов увеличивает локальное электрическое поле вокруг наночастиц, что влияет на переориентацию электрических диполей БНК цепочек, связанных с наночастицами [49]. С другой стороны, это связано с межфазной поляризацией в частности на низких частотах, индуцированной электрическим зарядом на границе между поверхностью частицы и матрицей.

По наблюдениям, композит на основе ZnO/БНК по сравнению Al₂O₃/БНК и ZrO₂/БНК показывает самый высокий диапазон значений диэлектрической проницаемости 23,3 при 10² Гс. Так как, ZnO является одним из наиболее значимых полупроводниковых материалов и обладает постоянным дипольным моментом. Благодаря чему, электронная поляризация ZnO/БНК высока на низких частотах и уменьшается с увеличением частоты, после определенной частоты становится постоянным, поскольку диполи не могут следовать за переменным полем и не могут выстраиваться в направлении электрического поля [169, с.34].

Частотные зависимости образцов (система 13, 14, 15, табл.3.1.1.) от тангенса угла диэлектрических потерь ($\tan \delta$) представлены на рис.5.3.2.

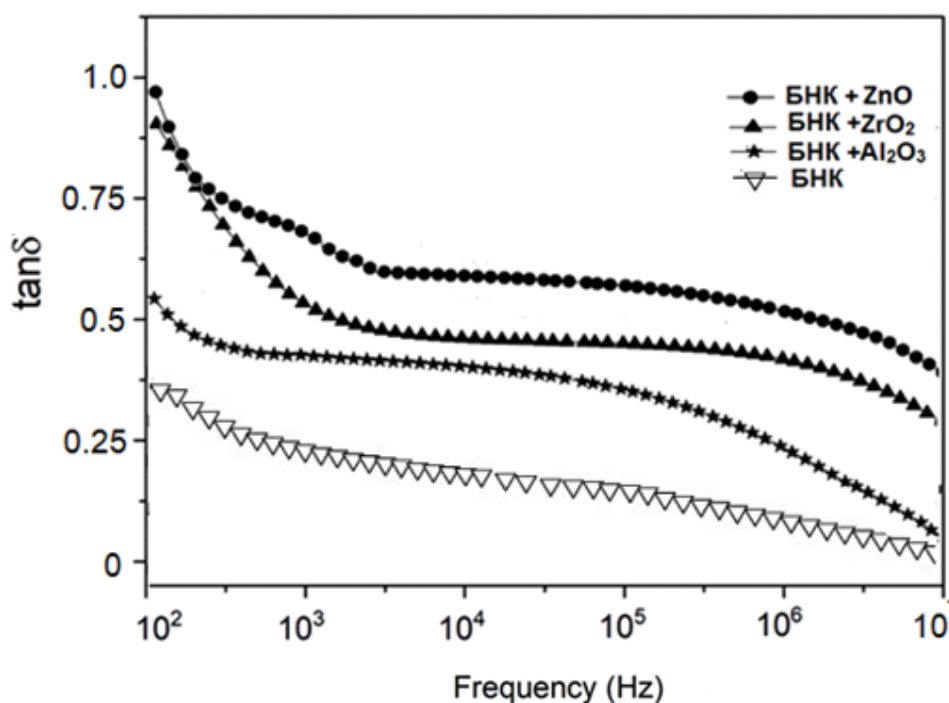


Рис. 5.3.2. Частотные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь ($\tan \delta$) MeO/БНК композита до облучения

Из сравнения рисунков выявлены, что тангенс угла диэлектрических потерь ($\tan\delta$) у чистого БНК намного ниже, чем у нанокомпозитов и связан с разницей в движении свободного заряда, что приводит к повышенной поляризуемости в композитном материале. Между тем, коэффициент диэлектрических потерь чистого БНК относительно высок.

В настоящее время некоторые исследователи также сообщают, что, электропроводность полимеров возрастает под действием ионизирующей радиации вследствие появления электронной проводимости полисопряженных связей путем внутренними превращениями в макромолекуле [94, т.77, с.215]. Радиационная обработка композитов с участием низкомолекулярных реакционноспособных соединений приводит к формированию новых химических связей, обладающих электропроводными свойствами [12, с.17], которое объясняется тем, что [12, с.48] при сшивании макромолекул с образованием пространственных сеток возможно сближение цепи макромолекул на расстояние валентных связей от 5–10 до 1–1,5 Å, что приводит к перекрыванию орбиталей и обмен электронов. Представлено, что путь носителей тока в полимерных полупроводниках складывается из пути внутри макромолекулы (химические связи) и между макромолекулами. Следовательно, изменяя молекулярную структуру и характер мономолекулярного взаимодействия, введением в полимерный материал активных сшивающих агентов и полупроводников (наночастиц оксид металлов), обладающих сильными акцепторными свойствами, а также увеличивая концентрацию носителей заряда и их подвижность, можно изменить в широком диапазоне электрические свойства полимерных полупроводников.

В работе изучали зависимость диэлектрической проницаемости, и тангенса угла диэлектрических потерь ($\tan\delta$) от частот. Были исследованы изменения электрических свойств нанокомпозитов полученные методом радиационно–химической технологии (500 кГр), от зависимости применяемых нанонаполнителей (ZrO_2 , Al_2O_3 и ZnO).

Из рисунка 5.3.3 и 5.3.4. видны, что как необлученные, так и облученные Ме/БНК композиты демонстрируют одинаковую тенденцию. Следовательно, увеличение значения ε' после облучения связано с образованием дефектов запрещенной зоны полимера в результате разрывов цепей.

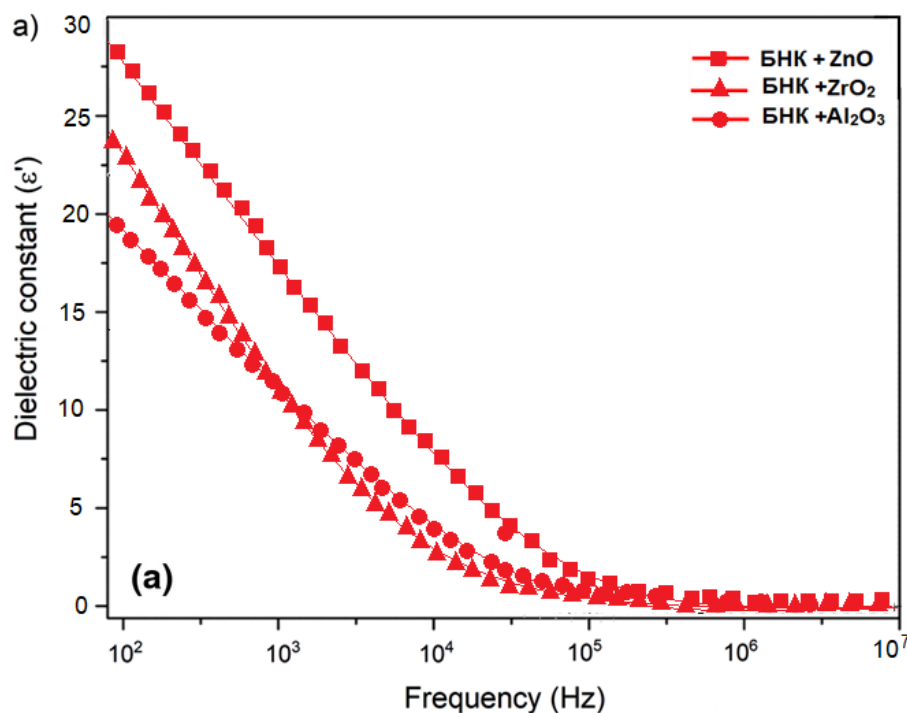


Рис. 5.3.3. Частотная зависимость диэлектрической проницаемости (ε') МеО/БНК композитов после облучения

Эти дефекты обычно могут указывать на наличие ловушек носителей в запрещенной зоне полимера. Это может быть ловушка носителей заряда. Поэтому облучение гамма-лучами увеличивает способность полимера накапливать заряд. Считается, что разрыв цепи или окисление приводит к образованию небольших молекул или ненасыщенных полос, которые способствуют переносу заряда либо в ионной, либо в электронной форме. Другими словами, химическая реакция, в которой преобладает деградация, имеет тенденцию улучшать проводимость.

На рисунке 5.3.4. приведены зависимости тангенса угла диэлектрических потерь для бинарных систем от частоты. На этом рисунке

показано, что поведение тангенса угла диэлектрических потерь в низкочастотных диапазонах оказалось значительным, и пики релаксации не наблюдались. Из рисунка наблюдается линейное уменьшение $\tan \delta$.

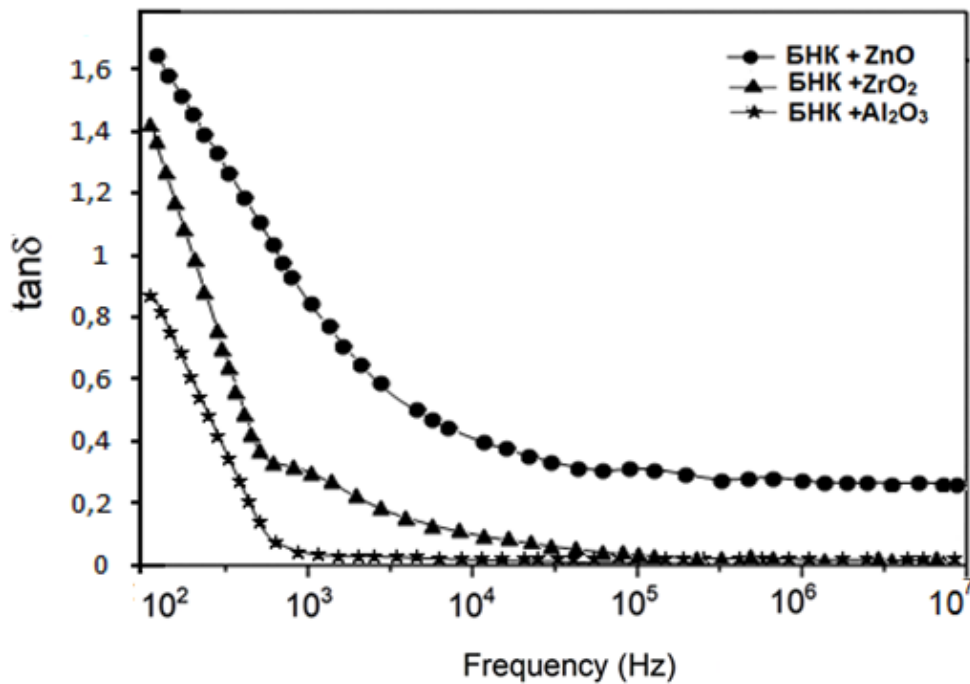


Рис. 5.3.4. Частотные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь ($\tan \delta$) MeO/БНК композитов после облучения

Из сравнения рисунков выявлены следующие особенности исследуемого композита на основе БНК. Сравнительный анализ зависимости ϵ' и $\text{tg} \delta$ до и после гамма-облучения показывает, что облучение полимерных композитов приводит к увеличению диэлектрической проницаемости и диэлектрических потерь. Это связано с эффектом ионизации электронами и процессом поляризации, возникающим после облучения полимерной матрицы и границы раздела полимер-наполнитель.

Было замечено, что композитные пленки с ZnO обладают самыми высокими диэлектрическими потерями, которые составили 23,3 и 28,6 при 100 Гц, соответственно, для необлученных и облученных образцов. В поведении диэлектрических потерь наблюдалась нелинейность с увеличением частоты.

Результаты показали, что все наполнители проявляют тенденцию к улучшению диэлектрических свойств и могут применяться в качестве встроенного конденсатора.

5.4. Влияние наноксидов металлов на термические свойства вулканизатов

Для эластомерных смесей на основе БНК используемых в агрессивных средах, основными параметрами являются устойчивость к действию температуры в интервале $-40..+423\text{K}$. В связи с этим влияние наноразмерных порошков на термические свойства БНК представляют особый интерес.

Термические характеристики смесей определяли методами термического анализа ДТА и ТГА. Термограммы резиновых композитов обычно показывают двухступенчатую потерю веса. Как известно, низкомолекулярные материалы, пластификаторы и сам полимер полностью разлагаются на первом этапе при продувке азотом, при температуре от 20 до 600°C [201, с.230].

Критериями изучения термостойкости, были температура начального разложения образца, соответствующая потере массы 1%, а также потеря 10%–50% массы и конечная температура разложения, при которой образец полностью разлагается. Температура, соответствующая максимальной потере веса на первой стадии разложения, также является максимальным пиком на графиках ДТА, которая обычно называется температурой разложения резинового композита и чем выше температура разложения, тем выше термическая стабильность материала [77 с., т.3, 523].

Объекты термических анализов были нанокомпозиты (БНК–ДСХБ–ДАФСТ– MeO –Мазут) содержащие различные оксиды металлов ($\text{Me}=\text{ZnO}$, Al_2O_3 , ZrO_2) до и после облучения (250кГр). Данные, такие как начальная, температура при половинной потере веса (Т50) и конечная температура разложения показаны в таблице 5.4.1. Как видно из таблицы, участие ZnO в составе БНК композита после облучения, приводит к сдвигу температуры активной деградации в область более высокой температуры, вплоть до 502°C , тогда как для композитов с Al_2O_3

и ZrO_2 эти данные соответственно составляет $492^\circ C$ и $489^\circ C$. Конечная температура разложения (Т90) увеличивается в облученных образцах по сравнению с необлученными композитами на основе БНК.

Таблица 5.4.1.

**Данные ТГА анализа необлученных и облученных смесей
в присутствии нанопорошков оксидов металлов**

Состав образца	Режим вулканизации	Температура потери, $^\circ C$		
		10%	50%	90%
БНК–ДСХБ–ДАФСТ– ZnO – Мазут	423К x 5 мин.	445	471	482
БНК–ДСХБ–ДАФСТ– Al_2O_3 – Мазут	423К x 5 мин.	447	461	473
БНК–ДСХБ–ДАФСТ– ZrO_2 – Мазут	423К x 5 мин.	436	476	487
БНК–ДСХБ–ДАФСТ– ZnO – Мазут	Д=250кГр	467	485	502
БНК–ДСХБ–ДАФСТ– Al_2O_3 – Мазут	Д=250кГр	456	481	489
БНК–ДСХБ–ДАФСТ– ZrO_2 – Мазут	Д=250кГр	454	479	492

Вероятно, это связано с увеличением плотности поперечных связей и образованием в процессе радиационной вулканизации термостойких –С–С– связей. На рис.5.4.1. приведены результаты анализов ТГА (а) и ДСК (б) необлученных образцов. По данным термограммам видно, что, кривые диаграммы очень мало отличаются друг от друга, и почти одинаково изменяются во всех необлученных композитах. Также проводился анализ композитов при высокой дозе облучения (500 кГр). Но по сравнению с необлученными образцами (рис.5.4.2.) температура разложения сдвигается к более высоким значениям.

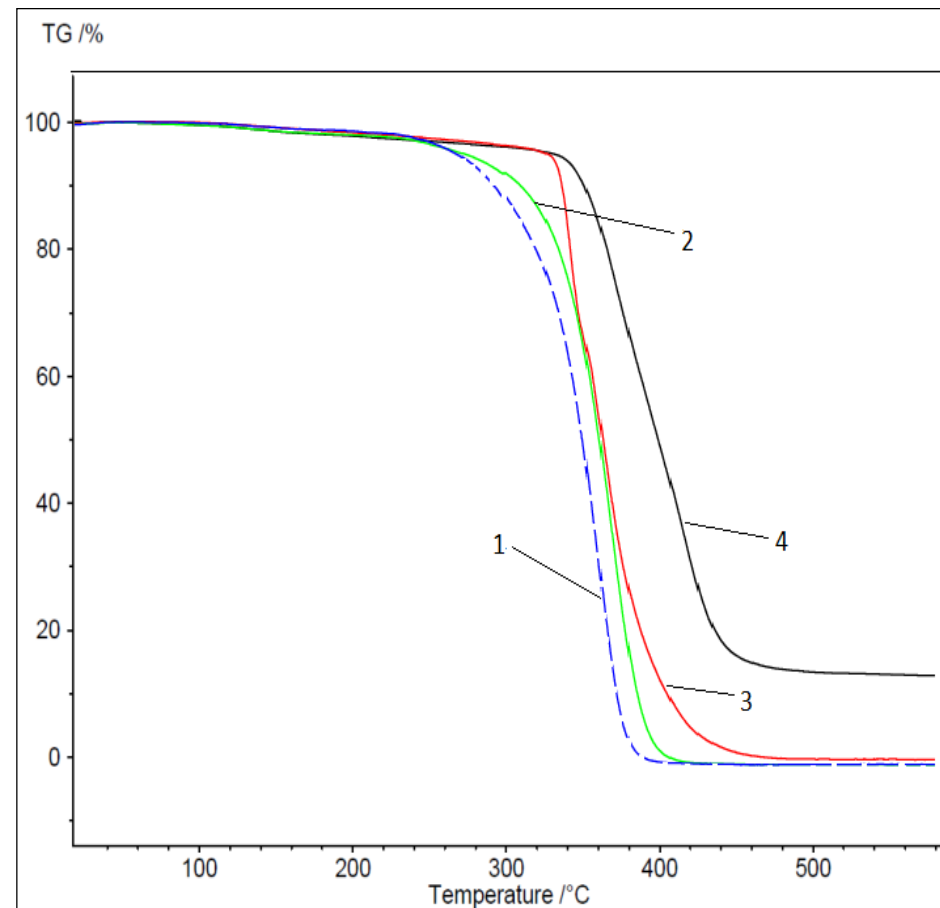
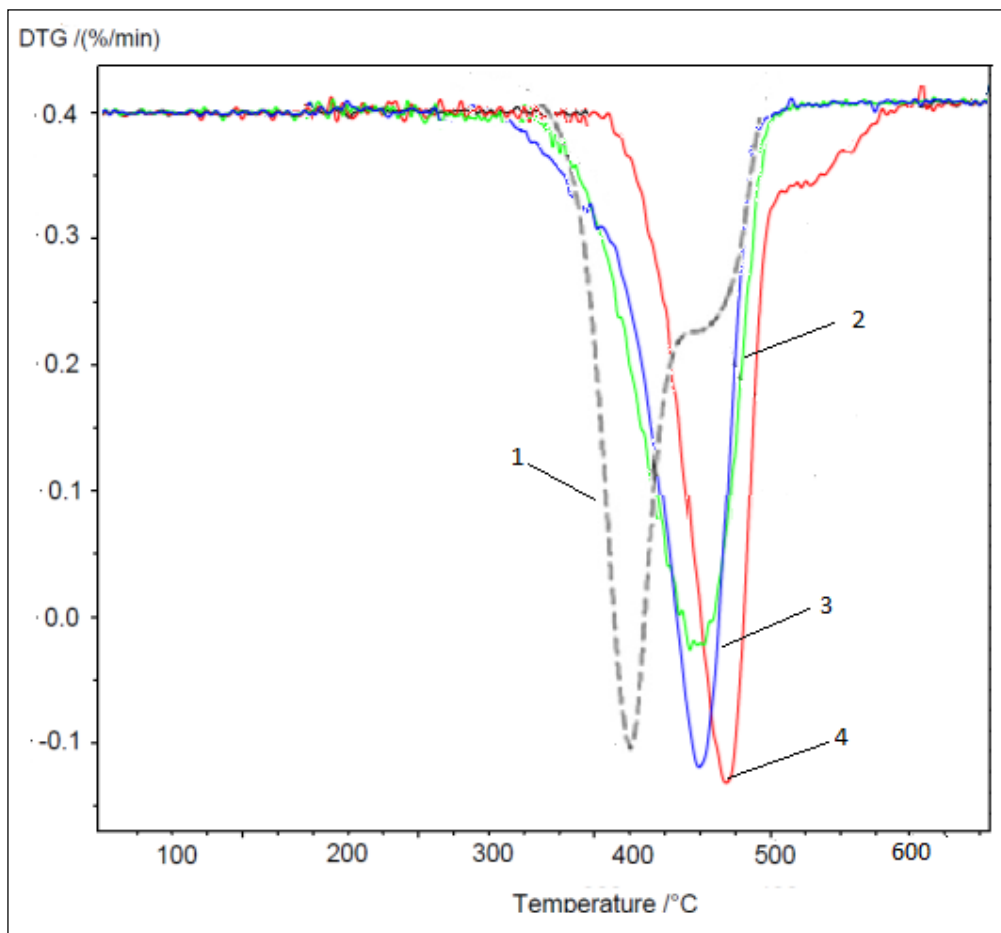


Рис. 5.4.1. Термический анализ: термограммы ТГА (а) и термограммы ДСК (б) необлученных композитов

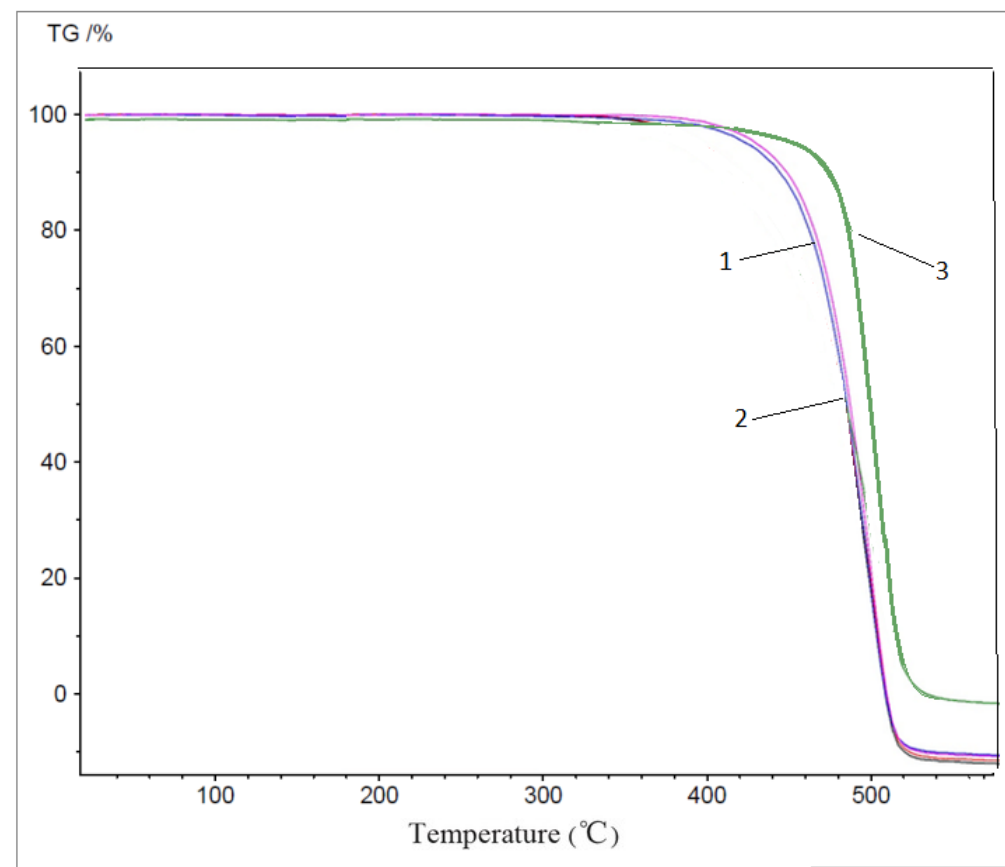
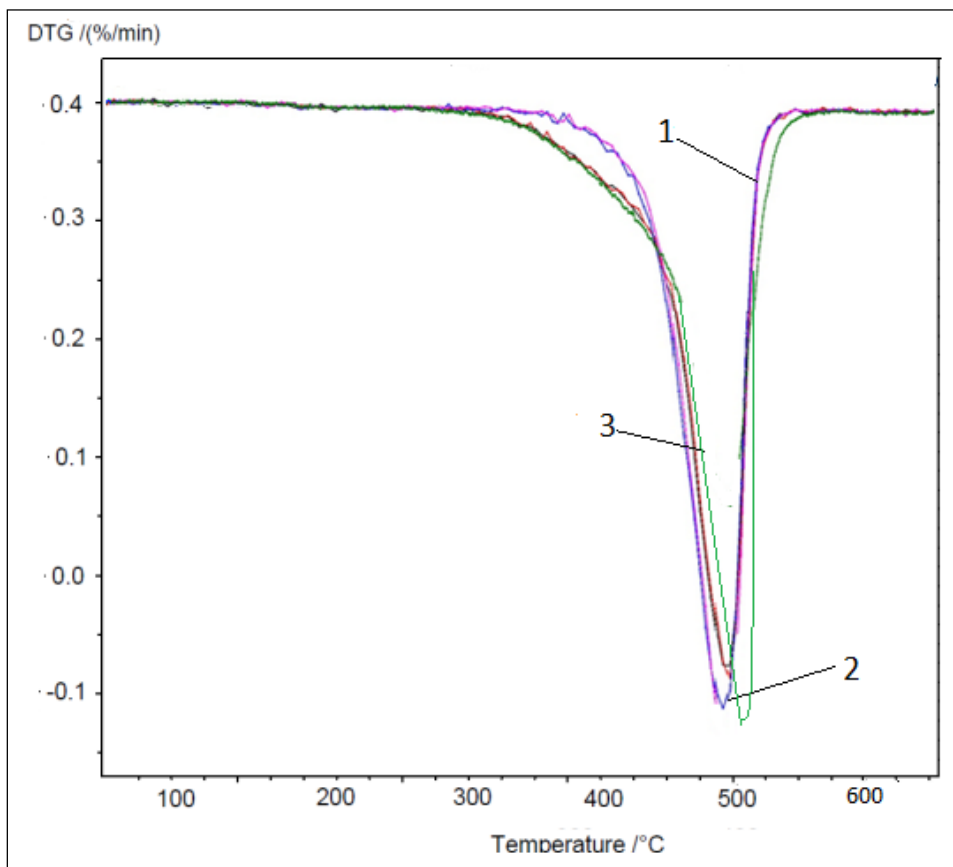


Рис. 5.4.2. Термический анализ: термограммы ТГА (в) и термограммы ДСК (г) облученных композитов

Известно, что, при радиационной вулканизации процессы сшивания и деградация эластомера происходят одновременно, но с различными соотношениями. Данные анализа показали, что при температурах потере масс 1%, 10%, 50%, а также максимальная температура разложения снижаются, поскольку при высокой дозе облучения деградация более выражена, чем процесс сшивания.

5.5. Заключение к главе V

Согласно существующим представлениям необходимым условием, усиления является образование структурной сетки оксидов металлов на которой адсорбируются и ориентируются молекулярные цепи эластомера и формируется пространственная сетка полимера.

Физико–механические, свойства гельобразование и сшивание полимерных цепей зависят в конечном итоге как от свойств обеих структурных сеток, так и от взаимодействия этих сеток т. е. от количества связей, каучук–MeO и их прочности.

Одним из методов взаимодействия на структуру ненаполненных вулканизатов с целью изменения их свойства может быть использование комбинаций наноксидов, металлов (ZnO, Al₂O₃). При совместном применении наноксидов металлов, различающихся по физико–химическим свойствам, можно по–видимому, изменять структуру сетки нано оксидов металлов, количество и характер связей каучук–MeO. Кроме того, разные нано оксиды неодинаково влияют на кинетику вулканизации смесей и на качественное протекание реакции сшивания. Следовательно, в присутствии комбинации нано оксиды металлов может меняться структура полимерной сетки в присутствии сшивающего агента (ДСХБ) и сенсибилизатора (ДАФСТ).

Образование такой структуры оказывает влияние на свойства эластомерных смесей и вулканизатов. В связи с этим считается

целесообразным исследовать влияние γ -облучений на гелевые свойства и структуру параметра выхода числа цепей сетки. Максимальное содержание геля заметно возрастает с увеличением дозы облучения. Концентрация числа цепей сетки в вулканизатах возрастает в соответствии с их активностью. Более высокий выход цепей сетки наблюдается в терморрадиационных вулканизатах.

По данным термограмм, структуры необлученных композитов начинают разлагаться в интервале температур 436–445°C (T10 %), тогда как, облученные композиты (250 кГр), термически разрушаются при более высоких температурах (454–467°C). Области более высоких температур термической деструкции предполагают возникновение процессов сшивания во время облучения. Облученные образцы также показывают более высокие значения T10%, T50% и T90%, более низкие значения потери массы (W) и более высокие массы остатка при 500 °C, что подтверждает наличие сшивки.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Разработаны научные основы технологии получения композиционных материалов на основе сополимера бутадиен–нитрила и нано оксидов металлов (ZnO , Al_2O_3 , ZrO_2) методом радиационно–химической вулканизации.
2. На примере модельных смесей, базирующихся на БНК, впервые установлен ряд активности нано оксидов металлов $A_{ZnO} > A_{Al_2O_3} \geq A_{ZrO_2}$, различающихся шириной запрещенной зоны, на процесс структурирования образцов под влиянием температуры и радиации. Показано, что использование нанооксидов металлов в качестве активатора в процессе радиационно–химической вулканизации увеличивает радиационно–химический выход (РХВ) и концентрации эффективных поперечных связей в вулканизатах.
3. ИК–Фурье спектроскопией и химико–аналитическим методом был предложен механизм радиационно–химических реакций. Установлено, что в реакциях превращения, происходящих в системе БНК, участвуют $-CH$, $-CH_2$, $-C\equiv N$ и двойные углеродные связи, где выявлена более высокая реакционная способность ZnO по отношению к ДСХБ и каучуку, чем Al_2O_3 и ZrO_2 . При радиационной диссоциации активные фрагменты ДСХБ взаимодействует с эластомером, а отщепленный хлор взаимодействует с ионами Zn^{2+} с образованием хлорида цинка. Идентифицированная в спектрах полоса 2240 см^{-1} связана, возможно, с образованием комплекса между $ZnCl_2$ и неподелённой парой электронов азота, которая участвует в образовании лабильных координационных связей с нитрильной группой каучука ($-C\equiv N—Zn$).
4. Анализ экспериментальных данных, полученных при изучении смесей с участием соединений, содержащих полифункциональные группы, показал, что в присутствии хлорсодержащего сшивающего агента – ДСХБ, сенсibilизатора – ДАФСТ, наполнителя (ТУ) и пластификатора – мазут : битум, происходит снижение образования коагуляционно–флокуляционных структур и повышение физико–механических показателей вулканизатов.

Установлено, что наилучшим комплексом физико–механических свойств обладают терморрадиационные вулканизаты с поперечными связями С–С и С–S_x–С.

5. Установлено, что в образцах, полученные под воздействием радиации, увеличивается дисперсность, уменьшаются количество агломератов, а размеры частиц колеблются в пределах 40–65 нм. Выявлено, что нано наполнители значительно улучшают диэлектрические и термические свойства полимерной матрицы за счет изменения структурной морфологии. Определено, что увеличение диэлектрических параметров (ϵ' и $\text{tg}\delta$) облученных композитов при дозе 500 кГр, обусловлено усилением максвелловско–вагнеровской поляризации объемных зарядов в межфазной границе полимер–наполнитель.

6. На основе проведенных исследований определена оптимальная рецептура (состав) приготовления уплотнителя, предназначенного для использования в качестве резинового материала промышленного назначения. Установлено, что вулканизат, включающая, на 100 мас.ч. БНК: 4,0 мас.ч. н–ZnO; 4,0 мас.ч.– ДСХБ; 3,0 мас.ч. – ДАФСТ, 0,2 мас.ч. серы, 3,0 мас.ч. – битум: мазут, 50,0 мас.ч. – ТУ (П324), полученный терморрадиационным методом (423К x 5', 250кГр), обладает превосходными эксплуатационными свойствами за счет своих механических и физических свойств. На основе этого состава получены эластомерные материалы, устойчивые к агрессивным жидкостям (морская вода и нефтяной раствор) и свойствам износа под воздействием температуры.

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. **Р. Ф. Ханкишиева**, С. Б. Алиева, Д. Ш. Мамедов, А. У. Махмудова, М. А. Рамазанов, Ш. М. Мамедов Влияние наноразмерных порошков оксида циркония на структурных изменениях БНК под влиянием ионизирующих излучений // IX Международная научно–практическая конференция «Актуальные Проблемы Химии» 4 Мая, – 2015, Баку, Азербайджан, – с. 47–48.
2. **Р. Ф. Ханкишиева**, Ш. М. Мамедов, М. А. Рамазанов, Д. Ш. Мамедов, С. Б. Алиева, Влияние наноразмерного порошка оксидов металла на процесс радиационно–химическое сшивание бутадиен–нитрильного каучука // Республиканская научная конференция, посвященная 90–летию академика Тогрула Шахтахтинского, 22 октября, – 2015, Баку, Азербайджан, – с. 259.
3. **Р. Ф. Ханкишиева**, С. Б. Алиева, Ш. М. Мамедов, Д. Ш. Мамедов, А. У. Махмудова, Г.Н. Ахундзаде, Радиационная вулканизация эластомеров в присутствии сенсбилизатора дисульфохлорид бензола и с добавкой нанораз–мерного порошка оксида цинка // X Международная конференция «Ядерная и радиационная физика» 8–11 сентября, – 2015, Алматы, Казахстан, – с.346.
4. **Р. Ф. Ханкишиева**, Ш. М. Мамедов, Д. Ш. Мамедов, А. У. Махмудова, Электрофизические свойства бутадиен – нитрильных каучуков, модифицированных наноксидами металлами // Республиканская научная конференция на тему «Химия макромолекул, органический синтез и композитные материалы» посвященной 50–летию Института полимерных материалов НАНА, 20 – 21 октябрь – 2016, Сумгаит, Азербайджан – с. 109.
5. S. M. Mammadov, **R. F. Khankishiyeva**, J. M. Mammadov, H. N. Akhundzada, A. U. Mahmudova, Influence nanopowders metal oxide on the rheological and structural properties of vulcanizates // American Journal of Polymer Science, – 2016, vol.6, №3, – p. 59–67.

6. **R. F. Xankişiyeva**, Butadien–nitril kauçuku əsasında radiasion–kimyəvi üsulla nanokompozit materialların alınması, reoloji və plasto–elastik xassələrinin tədqiqi // Gənc Tədqiqatçıların IV Beynəlxalq Elmi Konfransı, 29–30 aprel, – 2016, Bakı, Azərbaycan, – s.154.
7. **Р. Ф. Ханкишиева**, Д. М. Мамедов, Г. Н. Ахундзаде, А. У. Махмудова, Ш. М. Мамедов, Радиационно сшивание БНК в присутствии нанопорошков оксида цинка Радиационно сшивание БНК в присутствии нанопорошков оксида цинка // X Республиканская научная конференция докторантов, магистров и молодых ученых «Актуальные проблемы химии», посвященная 90–летию Гейдара Алиева, 4–5 мая, – 2016, Баку, Азербайджан, – с. 21–22.
8. **Р. Ф. Ханкишиева**, Влияние наноазмерного пошка оксидов металлов на структурные параметры вулканизатов, XX Республиканский научной конференции докторантов и молодых ученых, 24–25 мая, —2016, Баку, Азербайджан, – с.70.
9. **R. F. Xankişiyeva**, C. Ş. Məmmədov, A. Ü. Mahmudova, Ş. M. Məmmədov, Qamma şüalarının təsiri ilə alınmış vulkanizatların termiki xassələrinin tədqiqi // IX Bakı Beynəlxalq Məmmədəliyev adına Neftkimyası konfransı, 4–5 oktyabr, – –2016, Bakı, Azərbaycan, – s.201.
- 10.**R. F. Xankişiyeva**, S. B. Əliyeva, C. Ş. Məmmədov, G. Ş. Dürüskari, Ş. M. Məmmədov, İzoprennitril elastomeri və çoxnüvəli qətranlar əsasında polimer kompozit materialın alınması və fiziki–kimyəvi xassələrinin öyrənilməsi // “XXI əsrdə dünya elminin inteqrasiya prosesləri” mövzusunda gənc alim və mütəxəssislərin beynəlxalq forumu, 10–14 oktyabr, —2016, Gəncə, Azərbaycan, – s.72.
- 11.**Р. Ф. Ханкишиева**, Г. Н. Ахундзаде, А. А. Аббаслы, Ш. М. Мамедов, Влияние наноразмерных порошков оксиды металлов на физико–механические показатели эластомеров на основе БНК // I Международная научная конференция «Молодых исследователей», Баку 05–06 мая, – 2017, Баку, Азербайджан, – с.188.

12. S. M. Mammadov, **R. F. Khankishiyeva**, M. A. Ramazanov, O. H. Akbarov, E. O. Akbarov, H. N. Akhundzada, Influence of gamma irradiation on structure and properties of nitrile–butadiene rubber in presence of modified nano metals // American Journal of Polymer Science, – 2017, vol.7, №2, – p. 23–29.
13. **Р. Ф. Ханкишиева**, Влияние дисульфохлоридбензола на свойства вулканизатов в присутствии наночастиц оксид цинка и алюминия // Gənc Tədqiqatçı Jurnalı, – 2017, vol.3, №2, – p. 54–62.
14. **R. F. Khankishiyeva**, S. M. Mammadov, M. A. Ramazanov, H. N. Akhundzada, A. A. Abbasli, Structure and properties of nitrile–butadiene rubber in presence of modified nano zinc oxide // XII International Conference “ Nuclear and radiation physics”, 12–15 September, – 2017, Almaty, Republic of Kazakhstan, p.251.
15. **Р.Ф. Ханкишиева**, Г.Н. Ахундзада, С. В. Рзаева, З. А. Асланлы, А.А. Аббаслы, Изучение процесса вулканизации бутадиен–нитрильного каучука с участием нано оксид металлов и сшивающего агента дисульфохлорида бензола // XIV Международная научная конференция молодых ученых «Молодежь в науке – 2.0’17» 30 октября, – 2017, Минск, Беларусь, с.342–348.
16. Ş .M. Məmmədov, **R. F. Xankişiyeva**, O.H. Əkbərov, A. M. Məhərrəmov, M. N. Məhərrəmov, R. N. Mehdiyeva, C. Ş. Məmmədov, G. Ş. Dürüskəri, S. B. Əliyeva, A. H. Lütfəliyev, A. A Nəbiyev, X. A Qarazadə, Butadien–nitril elastomeri əsasında vulkanlaşmış rezin qarışığı, Patent İ 2018 0063, 20 İyul, 2018.
17. **Р. Ф. Ханкишиева**, Улучшение структурно–механических и термических свойств нанокомпозитов путем радиационно–химической модификации Улучшение структурно–механических и термических свойств нанокомпозитов путем радиационно–химической модификации // XVI Курчатовская междисциплинарная молодежная научная школа, посвященная 75–летию юбилею НИЦ "Курчатовский институт", 6–9 ноября, – 2018, Москва, РФ, – с.175.

- 18.**R. F. Khankishiyeva**, The improvement of physical and mechanical properties of sealers based on nitrile–butadiene rubber and combination of nano metal oxides // SOCAR Proceedings, – 2020, vol.3, – p. 164–172.
- 19.**R. F. Khankishiyeva**, S. M. Mammadov, H. N. Akhundzada, J. S. Mammadov, A. I. Azadaliyev, P. I. Ismayilova, G. A. Mammadova, Comparative study of the effect of gamma–radiation on the structural and thermophysical properties of nitrile–butadiene rubber filled with different nanometal oxides // Problems of Atomic Science and Technology, – 2020, vol.126, №3, – p. 39–46.
- 20.**R. F. Khankishiyeva**, H. N. Akhundzada, P. I. Ismayilova, A. Kh. Mammadov, The physico–mechanical properties of γ –irradiated butadiene nitrile rubber nanocomposite // III International Scientific Forum “Nuclear Science and Technologies”, 20–24 September, – 2021, Almaty, Kazakhstan, p.146.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Əhmədov, O. X. Plastik kütlə və rezin materialların texnikada tətbiqi / O. X. Əhmədov. –Bakı: Çarşıoğlu, –2005. –178 s.
2. Ibrahimov, A.C. Elastomerlərin kimyəvi texnologiyası / A.C. Ibrahimov, L. M. Abbasova. –Bakı: Elm, –2004. –432 s.
3. Аввакумова, Н.И. Практикум по химии и физике полимеров: учебное пособие для вузов / Н.И. Аввакумова, Л.А. С.М.Дивгун, А.Е.Зайкин, – Москва: Химия, –1990. –304 с.
4. Белами, Л. Инфракрасные спектры сложных молекул / Л.Белами – Москва: Изд-во иностр. лит., –1963. –590 с.
5. Блайт, Э.Р. Электрические свойства полимеров / Э.Р.Блайт, Д.Блур – Москва: Физматлит, –2008. –377 с.
6. Бовей, Ф. Действие ионизирующих излучений на синтетические полимеры / Ф.Бовей – Москва: Изд-во иностр. лит., – 1991. – с. 345.
7. Богуславский, Л.И. Методы получения наночастиц и их размерно-чувствительные физические параметры / Л.И.Богуславский // Вестник МИТХТ, –2010. Т.5, № 5, –с. 3–12.
8. Большакова, С.И. Влияние γ -облучения на некоторые свойства эластомеров в присутствии низкомолекулярных добавок / С. И. Большакова, Т. Г. Дермиева // Химия Высоких Энергий, –1997, т.8, №3, – с.417–421.
9. Быков, Е.А. Современные наполнители – важный фактор повышения конкурентоспособности композитов / Е. А. Быков, В. В. Дегтярев // Пластические массы, –2006, № 1, –с. 32–36.
10. Вагизова, Р.Р. Некоторые особенности вулканизации радиационного регенерата бутилкаучука / Р. Р.Вагизова, Ю. Н.Хакимуллин, П.А.Степанов [и др.] // Вестник Казанского технологического университета, –2006, №2, – с. 144–147.

11. Воробьев, Г.Л. Диэлектрические свойства электроизоляционных материалов / Г.Л.Воробьев –Томск: Изд-во Томск, –1994. –с. 280.
12. Гришин, Б.С. Материалы резиновой промышленности / Б.С.Гришин – Казань: КГТУ, –2010. –506 с.
13. Догадкин, Б.А. Химия эластомеров / Б.А. Догадкин, В.А.Шершнев, А.А.Донцов –Москва, –1999. –380 с.
14. Дьяконова, Л.М. Применение технологически активных добавок в эластомерах / Л.М.Дьяконова // Каучук и резина, –2007. № 3, –с.14–17
15. Заварзин, А.В. Момент введения технологической добавки как фактор влияния на свойства резиновой смеси и ее вулканизата / А.В.Заварзин, Г.А.Сальникова, А.М.Буканов // Ученые записки МИТХТ, –2005, № 13, – с.9–16.
16. Зефирова, Н.С. Химическая энциклопедия / Н.С. Зефирова –Москва: Большая Российская Энциклопедия, –1995. –625 с.
17. Каблов, В.Ф. Каучуки и рецептуры эластомерных композиций: [Электрон. ресурс] / Учеб. пособие (ч.2), Волгоград: ВолгГТУ –2017. URL: <https://docplayer.ru/86292227-Kauchuki-i-receptury-elastomernyh-kompozitsiy.html>
18. Карасёва, С.Я. Химия и физика полимеров: Учебное пособие по самостоятельной работе и лабораторному практикуму / С.Я.Карасёва, Ю.А.Дружинина –Самара: Самар. Гос. Техн. Ун-т, –2014. –115 с.
19. Карманова, О.В. Влияние типа активатора вулканизации на структуру и свойства резин / О.В.Карманова, Ю.Ф. Шутилин // Вестник ВГУИТ, –2013. №1, –с.114–118.
20. Кауркова, Г.К. О радиационно–химическом сшивании насыщенных эластомеров в присутствии моноклористой серы / Г.К.Кауркова, А.А. Качан // Меж. конф. по каучуку и резине, –Москва, –26–28 август, –2002, – с.336–337.
21. Келарев, В.И. Синтез и свойства производных симм–триазина. Синтез 2,4–диамино–симм–триазинов, содержащих фрагменты пространственно–

- затрудненного фенола / В.И. Келарев, А.С.Ремизов, Р.А.Караханов [и др.] // Химия гетероцикл. соедин. –1992. № 10, –с. 1395–1399.
22. Кербер, М.Л. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технологии / М.Л.Кербер, В.М.Виноградов, Г.С. Головкин [и др.] –Москва: изд. Профессия, –2008, –560 с.
 23. Кузнецов, Е.В. Практикум по химии и физике полимеров / Е.В.Кузнецов, С.В.Дивгун, Л.А. Бударина – Москва: Химия, – 1977. – 256 с.
 24. Кузьминский, А. С. Действие ионизирующих излучений на полимеры / А.С.Кузьминский, Т.С.Никитина Е.В. Журавская Е.В. – Москва: Химия, – 1959. – 102 с.
 25. Кузьминский, А.С. Радиационная химия эластомеров / А.С.Кузьминский, Т.С.Федосеева, Ф.А.Махлис. Москва: Наука, 1973, –375 с.
 26. Купцов, А.Х. Фурье–КР и Фурье–ИК спектры полимеров, А.Х.Купцов, Г.Н.Жижин Москва: Техносфера, –2013, –696 с.
 27. Лысова, Г.А. Бутадиен–нитрильные каучуки, свойства, рецептуро–строение, применение / Г.А.Лысова, А.А.Донцов –Москва: ЦНИИТЭ нефтехим, –1991. –с. 53.
 28. Львов, Ю.А. Влияние металлов переменной валентности на стабильность бутадиен–нитрильного каучука в условиях термоокисления / Ю.А.Львов К.Б.Пиотровский, Т.А.Авдеевич // Каучук и резина, –1972, № 9, –с.18–22.
 29. Мамадов, Ш.М. Безсерное структурирование модифицированного БНК с целью получения агрессивоустойчивых эластомерных материалов. Ш.М. Мамадов // Прикладная химия –2005, т.78, №9, – с. 1556–1562.
 30. Мамедов, Ш.М. Исследование пластоэластических свойств БНК в присутствии хлорсодержащих соединений / Ш.М. Мамедов // Химия нефтехимия, –2003. №3, –с. 10–14.
 31. Мамедов, Ш.М Бутадиен–нитрильные каучуки и резины на их основе / Ш.М.Мамедов, Ф.Н Ядреев, Э.М. Ревин, – Баку: Элм, – 1990. – 148 с.

32. Мамедов, Ш.М. Структурирование смесей БНК и поливинилхлорида в присутствии хлор содержащих соединений / Ш.М.Мамедов // Каучук и резина, – 2005. №6, с. 14–18.
33. Маммадов, Ш.М. Радиационная физика и химия полимеров / Ш.М.Мамедов, – Баку: Элм, – 2016. – 640 с.
34. Маммадов, Ш.М., Основы технологии синтеза, переработки и вулканизация БНК., Ш.М.Мамедов, – Баку: Элм, – 2016. – 351 с.
35. Маммадов, Ш.М., Ядерная химия и радиационно – химические процессы, Ш.М.Мамедов, –Баку: АГПУ, –2006. –410 с.
36. Никитина, Т.С. Действие ионизирующих излучений на полимеры / Т.С.Никитина, Е.В.Журавская, А.С. Кузьминский, Москва: Наука, –1999. – 150 с.
37. Овсянникова, Д. В. Модификация композиций на основе бутадиен–нитрильных каучуков и кремнекислотных наполнителей: / диссертация кандидата химических наук: –Ярославль, 2015. –181 с.
38. Овчаров, В. И. Свойства резиновых смесей и резин: оценка, регулирование, стабилизация / В.И. Овчаров, М.В. Бухмистр, В.А.Тютин [и др.]– Москва: САНТ–ТМ, 2001. – 400 с.
39. Охотина, Н. А. Влияние структуры бутадиен–стирольных каучуков на упруго–гистерезисные свойства протекторных резин / С.И. Кузнецова, О.А., Карпунин, Р.В. НовиковаЕ.В. // Вестник Казанского технологического университета Вольфсон, –2013. №16(19), –с.183–185
40. Пахомов, П.М. Спектроскопия полимеров: учеб. пособие. – 2–е изд. перераб., П.М.Пахомов, С.Д.Хижняк. –Тверь: Твер.гос. ун–т, –2010. –188 с.
41. Помогайло, А.Д. Металлополимерные гибридные нанокompозиты. А.Д.Помогайло, Г.И.Джардималиева, –Москва: Наука, –2015, –489 с.
42. Помогайло, А.Д. Наночастицы металлов в полимерах. А.Д.Помогайло, А.С.Розенберг, И.Е. Уфлянд, –Москва: Химия, –2000. –672 с.

43. Резниченко, С.В. Большой справочник резинщика / С.В.Резниченко, Ю.Л.Морозов, Каучуки и ингредиенты. I часть, –Москва: Техинформ, –2012. 735 с.
44. Симоник, Е.И. Технология получения и применение эпоксидно–диановой смолы марки “ЭД–20” / Е.И.Симоник // Международный журнал гуманитарных и естественных наук, 2019. 5–3, с. 105–109.
45. Сяовэй, Ц. Разработка методов получения наночастиц оксида цинка различных размеров и форм для эпоксидных композиционных материалов / Ц.Сяовэй / диссертация кандидата химических наук: –Москва, –2014, с. 148.
46. Тарутина, Л.И. Спектральный анализ полимеров / Л.И.Тарутина, Ф.О.Позднякова –Ленинград: Химия, –1986. –248 с.
47. Хакимуллин, Ю.Н. Структура, свойства и применение радиационных регенератов резин на основе бутилкаучука / Ю.Н. Хакимуллин –Казань: Изд–во КГТУ, –2011. – 187 с.
48. Царева, Е. Е. Свойства и применение эластомерных композиций / Е.Е.Царева // Вестник Казанского технологического университета, –2012, т.15, № 5, –с. 96–101.
49. Черкасов, В.К. Методы ЭПР и ЯМР в органической и элементоорганической химии / В.К.Черкасов, Ю.А.Курский, К.А.Кожанов. [и др.], –Нижний Новгород: Нижегородский госуниверситет, –2010. –53 с.
50. Шашок, Ж.С. Технология эластомерных композиций. Учебно–методическое. Пособие / Ж.С.Шашок, К.В.Вишневский, –Минск: БГТУ, –2014. –100 с.
51. Шутилин, Ю.Ф. Справочное пособие по свойствам и применению эластомеров, Ю.Ф. Шутилин. –Воронеж: Воронеж. гос. техн. акд, –2003. – 871 с.
52. Abdel–Hakim, A. Radiation Crosslinking of Acrylic Rubber/Styrene Butadiene Rubber Blends Containing Polyfunctional Monomers / A. Abdel–Hakim, S.A.

- El-Mogy, M.M. EL-Zayat // Radiation Physics and Chemistry. –2019, –Vol. 157, –p. 91–96.
- 53.** Abdullah, O.G. Reducing the optical band gap of polyvinyl alcohol (PVA) based nanocomposite / O.G. Abdullah, S.B. Aziz, K.M. Omer et al. // Journal Material Science: Mater Electron. – 2015, –Vol. 26, – p. 5303–5309.
- 54.** Adriaensens, P. Determination of the Local Cross-Link Density in PolyisobutyleneBased Elastomers by NMR Imaging / P. Adriaensens, A. Pollaris, M. Kelchtermans, J. Gelan // Macromolecules, –2003. –Vol.36, – p.706– 711.
- 55.** Akay M., Introduction to polymer science and technology, M. Akay. –Denmark: Ventus Publishing ApS, –2012, – 269 p.
- 56.** Akrill, P. Occupational exposure in the rubber manufacturing industry / P. Akrill, J. Cocker, S. Dixon // International Agency for Research on Cancer (IARC), – 2002, –Vol. 134, –p. 265–269.
- 57.** Al-Kadhemy, M.F.H. Analysis of the absorption spectra of styrene-butadiene in toluene / M.F.H Al-Kadhemy, R. Hussein R, A.A.D. Al-Zuky // Journal of Physical Science, – 2012, –Vol. 23, –p. 89–100.
- 58.** Alexandre, M. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials / M. Alexandre, P. Dubois // Materials Science and Engineering, – 2000, –Vol. 28, –p. 1–63.
- 59.** Arya, S. Synthesis of zinc oxide nanoparticles and their morphological, optical, and electrical characterizations / S. Arya, P.K. Lehana, S.B. Rana // Journal of Electronic Materials, – 2017. –Vol. 46, –p. 4604–4611.
- 60.** Basfar A.A. Physico-chemical properties of low density polyethylene and ethylene vinyl acetate composites cross-linked by ionizing radiation / A.A. Basfar, Z.I. Ali // Radiation Physics and Chemistry, –2011. –Vol. 80, № 2, –p. 257–263.
- 61.** Bellamy, L.J. The infrared spectra of complex molecules / L.J. Bellamy – London: Chapman and Hall, –1980, –p. 299.

62. Bhattacharya A. Radiation and industrial polymers / A. Bhattacharya / Journal Progress in Polymer Science., –2000, Vol. 25, No. 3, – p. 371–401.
63. Bindu, P. Role of nano zinc oxide in the vulcanization of natural rubber // P. Bindu, S. M. George, P. Ramya [et al.], Plastics Research, –2013. –p.1–2.
64. Bokobza, L. Elastomeric composites. I. Silicone composites / L. Bokobza // Journal of Polymer Science, –2004. –Vol. 93, –p. 2095–2104.
65. Carpi, F. Stretching Dielectric Elastomer Performance / F. Carpi, S. Bauer, D. De Rossi // Science, –2010. –Vol. 330 No. 6012, –p.1759–1761.
66. Caseri, W.R. Nanocomposites of polymers and inorganic particles: preparation, structure and properties / W.R. Caseri, // Materials Science and Technology, – 2006, –Vol. 22, –p. 807–817.
67. Charles, W.M.B., Marja E.J.P., Dick T.H.M.S // The european union risk assessment on zinc and zinc compounds: The process and the facts. –2005. – Vol. 1, № 4, –p. 301–319.
68. Charlesby, A. Atomic radiation and polymers / A. Charlesby, –New York: Pergamon press, –1960. –p. 520.
69. Charlesby, A. Analysis of the solubility behavior of irradiated polyethylene and other polymers / A. Charlesby, S.H. Pinner // Proceedings of the Royal Society, –1959. –Vol. 249, –p. 367–386.
70. Chmielewski, A.G. Progress in radiation processing of polymers / A.G. Chmielewski, Haji–Saeid M. Ahmed S. // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B. –2005, –Vol. 236, p.44–54.
71. Coran, A.Y. Vulcanization: Conventional and dynamic / A.Y. Coran // Rubber Chemistry and Technology, –1995, –Vol. 68, –p. 351–375.
72. Dadbin, S. Molecular structure and physical properties of e–beam crosslinked low–density polyethylene for wire and cable insulation applications / S. Dadbin, M. Frouchi, M.H. Saeid [et al.] // Journal of Applied Polymer Science, –2002. –Vol. 86, –p.1959–1969.
73. Dakhlaoui, A. Synthesis, characterization and optical properties of ZnO nanoparticles with controlled size and morphology / A. Dakhlaoui, M. Jendoubi,

- L.S. Smiri [et al.] // Journal of Crystal Growth., –2009. –Vol.311, –p. 3989–3996
- 74.** Dawes, K. The effects of electron beam and γ -irradiation on polymeric materials. K. Dawes, L. C. Glover, D.A. Vroom, –New York: Springer, –2007. –884 p.
- 75.** Dimitrov, V. Correlation among electronegativity, cation polarizability, optical basicity and single bond strength of simple oxides /V. Dimitrov, T. Komatsu // Journal of Solid State Chemistry, –2012. –Vol.196, –p. 574–578.
- 76.** Donald, J. Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry / J. Donald, J. –New York: Elsevier, –2002. –p. 585.
- 77.** Drobny, J. G. Radiation Technology for Polymers / J. G. Drobny, –New York: CRC Press, –2010, –p. 206.
- 78.** Drobny, J. G. Fluoroelastomers Handbook (II Edition) / J. G. Drobny, –London: William Andrew, –2016. –p.584.
- 79.** Dunn, J.R. Handbook of Elastomers Carboxylated rubber / J.R. Dunn, –New York: Marcel Dekker, – 2001, – p. 561–590.
- 80.** Ehabe, E. Modelling of Mooney viscosity relaxation in natural rubber / E. Ehabe, F. Bonfils, C. Aymard [et al.] // Polymer Testing, –2005. Vol. 24, № 5, – p. 620–627.
- 81.** El-Nemr, F.K. Effect of Different Curing Systems on the Mechanical and Physical–Chemical Properties of Acrylonitrile Butadiene Rubber Vulcanisates / F.K. El-Nemr // Materials and Design, –2011, –Vol. 32, –p. 3361–3369.
- 82.** Elshereafy, E. Gamma radiation curing of nitrile rubber/high density polyethylene blends / E. Elshereafy, M.A. Mohamed, M.M. Zayat [et al.] // Radiation Chemistry, Radiochemistry and Nuclear Chemistry, –2012, –Vol. 293, № 3, –p. 941–947.
- 83.** Feldman, D. Elastomer Nanocomposite; Properties / D. Feldman // Journal of Macromolecular Science, Part A, –2012, –Vol. 49, № 9, –p.784–793
- 84.** Feldman, D. Synthetic Polymers: Technology, Properties, Applications. / D. Feldman, A. Barbalata. –London: Chapman & Hall, –1996. –p. 155.

85. Findik, F. Investigation of mechanical and physical properties of several industrial rubbers / F. Findik, R. Yilmaz, T. Köksal // *Material Design*, – 2004. – Vol.25, № 4, – p. 269–276.
86. Flory, P. J., Statistical mechanics of crosslinked polymer networks. II. Swelling / P. J. Flory, J. Rehner // *Journal of Chemical Physics*., –1943. –Vol.11, –p. 521–526.
87. Forsythe, J.S. The radiation chemistry of fluoropolymers / J.S. Forsythe, D.J.T. Hill // *Progress in Polymer Science*, –2000. –Vol. 25, –p. 101–136.
88. Fuchs, B. Radiochemical yields for crosslinks and branches in radiation–modified poly (tetrafluoroethylene) / B.Fuchs, U. Lappan, K.Lunkwitz [et.al.] // *Macromolecules*, –2002. –Vol. 35, –p. 9079–9082.
89. Goldstain, A. Handbook of Nanophase Materials / A. Goldstain, New York: Marcel Dekker Inc, –1997, –p.
90. Gozdif, M., Chapter 8, "Specialty elastomers," *Rubber Technology, Compounding and Testing for Performance* / M. Gozdif, edited by J. Dick, Hanser Publishers, – 2001, – p. 194
91. Grigoryeva, O. Reactive compatibilization of recycled polyethylenes and scrap rubber in thermoplastic elastomers: chemical and radiation–chemical approach / O. Grigoryeva, A. Fainleib, J. Grenet, [et al.] // *Rubber Chemistry and Technology*, –2008, –Vol. 81, No. 5, – p. 737–752.
92. Hagen, R. Effects of the type of crosslink on viscoelastic properties of natural rubber / R. Hagen, L. Salmen, B. Stenberg // *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*. –1996, –Vol.34, –p. 1997–2006.
93. Hamed, G.R. Effect of ZnO particle size on the curing of carboxylated NBR and carboxylated SBR / G.R. Hamed, K.C. Hua // *Rubber chemistry and technology*, –2004, –Vol. 77, No. 2, –p. 214–226.
94. Du, B. *Properties and Applications of Polymer Dielectrics* / London, UK, IntechOpen, –2017. Available from: <https://www.intechopen.com/books/5478> doi: 10.5772/63063

95. Hareesh, K. Characterization of UV-irradiated Lexan polycarbonate films / K. Hareesh, G. Sanjeev, A.K. Pandey et al. // Iranian Polymer Journal. – 2013, – Vol. 22, – p. 341–349.
96. Hassan, M. Effect of gamma irradiation on some properties of reclaimed rubber/nitrile-butadiene rubber blend and its swelling in motor and brake oils / M. M.Hassan, R. O. Aly, A.El-Ghandour // Journal of Elastomers and Plastics, – 2013, –Vol. 45, No. 1, –p. 77–94.
97. Heideman, G. Influence of zinc oxide during different stages of sulfur vulcanization. Elucidated by model compound studies. / G. Heideman, R.N.Datta, J.W.M. Noordermeer [et al.] // Journal Applied Polymer Science, – 2005, –Vol. 95, –p. 1388–1404.
98. Heideman, G. Activators in accelerated sulfur vulcanization / G.Heideman, J.W.M.Noordermeer, R.N. Datta [et al.] // Rubber Chemistry and Technology, – 2005, –Vol. 77, №. 3, – p. 512–541.
99. Hernandez, L.G. Effects of the structure and crosslink distribution on the physical properties of a natural rubber network: Comparison of sulfur, peroxide and benzene-1,3-disulfonylazide crosslinking systems / L.G. Hernandez // Kaut. Gummi Kunst. – 1992. – Vol. 42, No. 10. – p. 1033–1037.
100. Ismail, H. The effect of a compatibilizer on curing characteristics, mechanical properties and oil resistance of styrene butadiene rubber/epoxidized natural rubber blends / H. Ismail, S. Suzaimah / Polymer Testing, – 2000, –Vol.19, – p. 879.
101. Ito, M. Degradation of elastomer by heat and/or radiation / M. Ito // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, – 2007, Vol. 265, № 1, – p. 227–231.
102. İvin, K.J. Structural studies of macromolecules by spectroscopic methods / K.J. İvin, London–New York, Ed. John Wiley, – 1980, – p.286.
103. Jamal, N.A. Enhancing the Mechanical Properties of Cross-Linked Rubber-Toughened Nanocomposites via Electron Beam Irradiation / N.A. Jamal, H. Anuar, A.R.S. Bahri // Journal of Nanotechnology, – 2011, Vol. 2011, – p. 1–8.

- 104.** Fu, Ji–Fang Mechanical and tribological properties of natural rubber reinforced with carbon blacks and Al₂O₃ nanoparticles / Ji–Fang Fu, Wen–Qi Yu, Xing Dong, Li–Ya Chen, Hai–Sen Jia [et al.] // *Materials & Design*, –2013. Vol. 49, – p. 336–346.
- 105.** Jovanović, V. Composites based on carbon black reinforced NBR/EPDM rubber blends / V. Jovanović, S. Samaržija–Jovanović, J.Budinski–Simendić, G.Marković, [et al.] // *Composites Part B: Engineering*, –2013, –Vol. 45, No.1, – p. 333–340
- 106.** Kabanov, V.Y. Radiation chemistry of polymers / V.Ya.Kabanov, B.G.Ershov, V.I.Feldman, A.I.Polikarpov [et al.] // *High Energy Chemistry*. – 2009. –Vol. 43 No. 1, – p.1–18.
- 107.** Kang, S. Preparation and characterization of epoxy composites filled with functionalized nanosilica particles obtained via sol–gel process / S. Kang, S. I. Hong, C.R. Choe [et al.] // *Polymer.*, –2001, –Vol. 42, – p. 879–887.
- 108.** Karaağaç, B. Application of radiation technology to rubber and tire industries / B. Karaağaç, A.Aytac, V.Deniz // *Hacettepe journal of biology and chemistry*, – 2014, –Vol. 42 (1) , – p.23–34.
- 109.** Kawazoe, M. A new concept for nanoparticle distribution in SBR/NBR blend solution and films via molecular confinement / M. Kawazoe, H. Ishida // *Macromolecules*, –2008, –Vol. 41, No. 8, –p. 2931–2937.
- 110.** Khankishiyeva, R. F. The effect of nano–ZrO₂ on the optical and dielectric properties of radiation elastomers based on nitrile butadiene rubber /R.F. Khankishiyeva // *Journal of Radiation Researches.*, – 2019, –Vol.6, No. 2, –p. 30–37.
- 111.** Khankishiyeva, R.F. Effect of gamma irradiation on mechanical and thermal properties of butadiene – nitrile rubber/ZnO nanocomposite / R. F. Khankishiyeva, S. M. Mammadov, M. A. Ramazanov [et al.] // *Journal of Radiation Researches* –2017, –Vol. 4 , No 2, – p. 38-44.
- 112.** Khankishiyeva, R. F. Effect of gamma irradiation on mechanical and structure properties of elastomer blend filled with different types of carbon black / R.F.

- Khankishiyeva, S.M. Mammadov, H.N. Akhundzada [et al.] // Journal of Radiation Researches, – 2018. –Vol. 5 No. 2, – p. 449–453.
- 113.** Khankishiyeva, R. F., (2018). Effect of nano–dimensional powders of metal oxides on the physicomechanical properties of vulcanized nitrile rubber. R.F. Khankishiyeva, O.H. Akberov, M.S. Mammadov // New Materials Compound. Applied, –2018. Vol. 1, – p. 90–102.
- 114.** Kharisov, B.I. Radiation Synthesis of Materials and Compounds/ B.I. Kharisov, O.V. Kharissova, U.O. Mendez // New York: CRC Press, –2013, – p. 586.
- 115.** Kharissova, O.V. Radiation–Assisted Synthesis of Composites / O.V. Kharissova, B.I. Kharisov, U.O. Mndez // Materials, Compounds, and Nanostructures, New York: CRC Press, –2012, p. 862.
- 116.** Kim, I. Effect of nano zinc oxide on the cure characteristics and mechanical properties of the silica–filled natural rubber/butadiene rubber compounds / I.Kim, W.Kim, D. Lee. [et al.] // Journal Applied Polymer Science, –2010, – Vol.117, – p. 1535–1543.
- 117.** Klinkender, C.R. Handbook of Speciality Elastomers, New York: CRC Press, –2008, – p. 289–403.
- 118.** Kołodziejczak–Radzimska, A. Zinc Oxide–From Synthesis to Application: A Review / A. Kołodziejczak–Radzimska, T. Jesionowski / Materials, –2014, – Vol. 7, – p. 2833–2881.
- 119.** Koo, J.H. Polymer Nanocomposites Processing, Characterization, and Applications / J.H. Koo, New York: McGraw–Hill, –2006 – p. 544.
- 120.** Krishnamoorti, R. Polymer Nanocopmposites, Synthesis, Characterization and Modeling / R. Krishnamoorti, R.A. Vaia, Washington: DC American Chemical Society, –2001, –p.214.
- 121.** Krupa, I. Thermal and mechanical properties of LLDPE cross–linked with gamma radiation / I. Krupa, A.S. Luyt // Polym Degrad Stab., –2001, –Vol. 71, –p. 361–366.
- 122.** Laachachi, M. A comparison of the role of boehmite (AlOOH) and alumina (Al₂O₃) in the thermal stability and flammability of poly (methyl methacrylate) /

- M. Laachachi, M. Ferriol, J.-M. Cochez, [et al.] // Polymer Degradation and Stability, –2009, –Vol. 94, No. 9, –p. 1373–1378.
- 123.** Lee, C.F. The preparation and characteristics of poly (methyl methacrylate–methylacrylate acid) nano–ZnO composite latex particles / C.F. Lee // Polym. Bull., –2011, –Vol. 67, –p. 1245–1259.
- 124.** Lee, K. Y. Controlling mechanical and swelling properties of alginate hydrogels independently by cross–linker type and crosslinking density / K.Y. Lee, J. Rowley, A., P. Eiselt, Macromolecules [et al.] –2000, –Vol.33, – p. 4291–4294.
- 125.** Lee, C. H. Effects of carbon blacks on electrical properties of EPDM compounds / C. H. Lee, S. W. Kim // Journal of Applied Polymer Science, – 2000. –Vol.78 No.14, –p.2540–2546.
- 126.** Maciejewska, M. The effect of zinc oxide nanoparticle morphology on activity in crosslinking of carboxylated nitrile elastomer / M. Maciejewska, M. Zaborski // eXPRESS Polymer Letters. –2009 –Vol. 3, No 9, – p. 542–552.
- 127.** Maciejewska, M., Zinc chelates as new activators for sulphur vulcanization of acrylonitrile–butadiene elastomer / M. Maciejewska, M. Zaborski, B. Jakubowski [et al.] // eXPRESS Polymer Letters., – 2009, –Vol. 3, No 4, –p. 256–266.
- 128.** Maiti, M. Elastomer Nanocomposites / M. Maiti, M. Bhattacharya, A. K. Bhowmick // Rubber Chemistry and Technology, –2008, –Vol.81, No 3, –p. 384–469.
- 129.** Makuuchi, K., An Introduction to Radiation Vulcanization of Natural Rubber / K. Makuuchi. Latex, Bangkok: TRI Global Co, –2003, – p. 199.
- 130.** Makuuchi, K. Radiation processing of polymer materials and its industrial applications / K. Makuuchi, S. Cheng, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc, – 2012, –p. 322.
- 131.** Makuuchi, K. Radiation vulcanization of NR latex with low energy electron beams / K. Makuuchi, F. Yoshii, J.A.G.S.G. Gunewardena // Radiation Physics and Chemistry, –1995, –Vol. 46, No 4–6, P. 2, – p. 979–982.

- 132.** Mammadov, S.M. The influence of irradiation and temperature to the nature of crosslinking in isoprene nitrile elastomer / M.S. Mammadov, R. F. Khankisiyeva, J.S. Mammadov // *Universal Journal of Chemistry*, –2015, –Vol. 3, No 2, –p. 49–54
- 133.** Mammadov, S. M. Fundamentals of synthesis, processing and vulcanization of nitrile–butadiene rubbers / S.M. Mammadov. Germany: Lap Lambert, –2015, – p. 650.
- 134.** Mammadov, S. M. Investigations of the influence of chlorine contained aromatic and maleimide compounds on the structure of the vulcanizates net on the base of polyblend and the creation technology of heat and radiation durable materials / S. M. Mammadov, S. A. Rzayeva, T. F. Gojayeva [et al.] // *American Journal of Polymer Science*, –2014, –Vol. 4, No 2, –p. 32–39.
- 135.** Mammadov, S.M. Basics of synthesis, technology, processing and vulcanization of synthetic rubber / S.M. Mammadov. Saarbrucken: LAP Lambert Acad. Publishing, –2015, –p. 355.
- 136.** Mammadov, S.M. Thermodynamic research of solubility of irradiate cross–linked copolymers in mix butadiene nitrile with polyvinylchloride / S.M. Mammadov, A.A. Garibov, E.O. Akperov [et al.] // *American Journal of Material Science*. –2012, –Vol. 2, No 6, –p.109-115.
- 137.** Mammadov, Sh. M. Radiolysis of butadiene–nitrile blend with polyvinylchloride / Sh. M. Mammadov, A. A. Garibov, [et al.] // *Chemistry of High Energy*, –2010, –Vol. 44, No 4, –p. 298–301.
- 138.** Mammadov, Sh. M. The Influence of Irradiation and Temperature to the Nature of Crosslinking in isoprene nitrile elastomer / S.M. Mammadov, R.F. Khankishiyeva, J.M. Mammadov // *Universal Journal of Chemistry*., 2015, – Vol. 3, No.2, –p. 49–54.
- 139.** Mammadov, S. M. Influence of gamma irradiation on structure and properties of nitrile–butadien rubber in presence of modified nano metals / S.M. Mammadov, R.F. Khankishiyeva, M.A. Ramazanov [et al.]// *American Journal of Polymer Science*, –2017. –Vol. 7 No 2, –p. 23–29.

- 140.** Mammadov, S. M. Effect of gamma irradiation on the crosslinking process of nitrile–butadiene rubber with triazine and maleic compounds / S. M. Mammadov, H.N.Akhundzada, R.F.Khankishiyeva [et al.]// Journal of Optoelectronic and Biomedical Materials, –2020. –Vol. 12 No 3, –p. 81–87.
- 141.** Manaila, E. Radiation Processing and Characterization of Some Ethylene–propylene–diene Terpolymer/Butyl (Halobutyl) Rubber/Nanosilica Composites. / E. Manaila, A. Airinei, M.D. Stelescu [et al.] // Polymers, –2020. Vol. 12(10), –p. 2431–2443.
- 142.** Manaila, E. Radiation vulcanization of natural rubber with polyfunctional monomers / E. Manaila, G. Craciun, M.D.Stelescu [et al.] / Polymer Bulletin, – 2014. Vol 71, No 1, –p. 57–82
- 143.** Mannsfeld, S. C. B. Highly sensitive flexible pressure sensors with microstructured rubber dielectric layers / S. C. B. Mannsfeld, B. C–K Tee, R. M. Stoltenberg [et.al.] // Nature Materials, –2010, –Vol. 9. (6), – p. 859–864.
- 144.** Marković, G. Chlorosulfonated Rubber–Based Nanoblends: Preparation, Characterization and Applications / G. Marković, M. Marinović–Cincović, V. Jovanović [et al.]. Berlin: Springer International Publishing, – 2017, – p. 105–153.
- 145.** Marković, G. Gamma irradiation aging of NBR/CSM rubber nanocomposites / G. Marković, M. Marinović–Cincović, V. Jovanović [et al.] // Composites Part B: Engineering, – 2012, – Vol. 43, No 2, –p. 609–615.
- 146.** Marković, G. The effect of gamma radiation on the ageing of sulfur cured NR/CSM and NBR/CSM rubber blends reinforced by carbon black / G. Marković, M. Marinović–Cincović, V. Jovanović [et al.] // Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly, –2009, –Vol.15 No 4, –p. 291–298.
- 147.** Martínez–Barrera, G. Studies on the rubber phase stability in gamma irradiated polystyrene–SBR blends by using FT–IR and Raman spectroscopy / G. Martínez–Barrera, H. López, V. M. Castaño [et al.] // Radiation Physics and Chemistry, –2004, Vol. 69 No 2, – p. 155–162.

- 148.** Miller, J. C. *The Handbook of Nanotechnology* / J. C. Miller, R. Serrato, J.M. Represas–Cardenas [et al.]. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc. –2004, –p. 384.
- 149.** Mittal, V. *Recent advances in elastomeric nanocomposites* / V. Mittal, J.K. Kim, K. Pal. Heidelberg: Springer, –2011, p. 3–55.
- 150.** Mohamed, A. A. *Effect of zirconium oxide nano–fillers addition on the flexural strength, fracture toughness, and hardness of heat–polymerized acrylic resin* / A. A. Mohamed, I.E. Mohamed // *World Journal of Nano Science and Engineering*, –2014, –Vol.4 No.2, –p. 50–57.
- 151.** Mottaghi, M. *Comparison of the effect of nano ZnO and conventional grade ZnO on the cross–linking densities of NR/BR and NR/SBR blends* / M. Mottaghi, S.N. Khorasani, M.N. Esfahany [et al.] // *Journal of Elastomers and Plastics*, –2012, Vol. 44 No. 5, –p. 443–451.
- 152.** Mou, H. *A novel nitrile butadiene rubber/zinc chloride composite: Coordination reaction and miscibility* / H. Mou, F. Shen, Q. A. Shi [et al.] // *European Polymer Journal*, –2012, –Vol. 48 No 4, –p. 857–865.
- 153.** Moustafa, A.B. *Effect of gamma irradiation on the properties of natural rubber/styrene butadiene rubber blends* / A.B.Moustafa, R.Mounir, A.A. El Miligy [et al.] / *Arabian Journal of Chemistry*, –2016, –Vol. 9, –p. 124–129.
- 154.** Najidha, S. *Electrical and optical properties of nitrile rubber modified by ion implantation* / S. Najidha, P. Predeep // *AIP Conference Proceedings*, India: Kerala, – 2014, –Vol. 1620, –p. 344–34.
- 155.** Nelson, K. J. *Dielectric Polymer Nanocomposites* / K.J. Nelson, Berlin: Springer, – 2009, –p. 368.
- 156.** Nicolais, L. *Metal–Polymer nanocomposites* / L.Nicolais, G. Carotenuto, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., – 2005, – p. 319.
- 157.** Noriman, N. Z. *The Effect of Electron Beam (EB) Irradiation in Presence of TMPTA on Cure Characteristics and Mechanical Properties of Styrene Butadiene Rubber/Recycled Acrylonitrile–Butadiene Rubber (SBR/NBRr) Blends* / N. Z. Noriman, H. Ismail, C. T. Ratnam [et al.]. *Polymer–Plastics Technology and Engineering*, –2010, –Vol.49 No. 3, –p. 228–236.

- 158.** Panampilly, B. Thomas S. Nano ZnO as cure activator and reinforcing filler in natural rubber // *Polymer Engineering & Science.*, –2013, –Vol. 53 No 6, –p. 1337–1346.
- 159.** Przybyszewska, M. Effect of ionic liquids and surfactants on zinc oxide nanoparticle activity in crosslinking of acrylonitrile butadiene elastomer / M. Przybyszewska, M. Zaborski // *Journal Applied Polymer Science*, – 2010, –Vol. 116, –p. 155–164.
- 160.** Przybyszewska, M. New coagents in crosslinking of hydrogenated butadiene–acrylonitrile elastomer based on nanostructured zinc oxide / M. Przybyszewska, M. Zaborski // *Compos Interfaces*, –2009. –Vol. 16, –p. 131–141.
- 161.** Przybyszewska, M. The effect of zinc oxide nanoparticle morphology on activity in crosslinking of carboxylated nitrile elastomer / M. Przybyszewska, M. Zaborski // *eXPRESS Polymer Letters*, –2009. –Vol.3, No 9, –p. 542–552.
- 162.** Przybyszewska, M. Zinc chelates as new activators for sulphur vulcanization of acrylonitrilebutadiene elastomer / M. Zaborski, B. Jakubowski, J. Zawadiak // *eXPRESS Polymer Letters*. – 2009. – Vol. 3, No. 4. – p. 256–266.
- 163.** Pyskło, L. Synthesis of zinc oxide with nanometric particle size, its characteristics and influence on the properties of rubber compounds / L. Pyskło, K. Niciński, P. Piaskiewicz [et al.] // *Elastomery*, –2007, –Vol. 11, –p. 10–19.
- 164.** Pyskło, L. Study on reduction of zinc oxide level in rubber compounds / L. Pyskło, P. Pawlowski, W. Parasiewicz [et al.] // *Kautschuk Gummi Kunststoffe*, –2007, –Vol. 60, –p. 548–553.
- 165.** Rahman, M. T. Fe₂O₃ nanoparticles dispersed unsaturated polyester resin based nanocomposites: effect of gamma radiation on mechanical properties / M. T. Rahman, M. A. Hoque, A.V. Rahman [et al.] // *Radiation Effects and Defects in Solids*, 2019. Vol. 174, No. 5–6, –p. 480–493.
- 166.** Robert, S.M The effects of γ –radiation on the thermal, mechanical, and segmental dynamics of a silica filled, room temperature vulcanized polysiloxane rubber / S.M. Robert, C. Rebecca, S. William [et al.] // *Journal Polymer degradation and stability*, –2003, –Vol. 80, No 3, –p. 51–59.

167. Robertson, J. High dielectric constant oxides / J. Robertson // *European Physical Journal Applied Physics*, –2004, –Vol. 28, –p. 265–291.
168. Roggero, A. Inorganic fillers influence on the radiation–induced ageing of a space–used silicone elastomer / A. Roggero, E. Dantras, T. Paulmier [et al.] // *Polymer Degradation and Stability*, –2016, –Vol. 128, –p. 126–133.
169. Roland, C. M. Electrical and dielectric properties of rubber / C. M. Roland // *Rubber Chemistry and Technology* –2016, –Vol. 89 No.1, –p. 32–53.
170. Rosiak, J. Gel/sol analysis of irradiated polymers /J. Rosiak // *Radiation Physics and Chemistry*, –1998, –Vol.51, –p. 13–17.
171. Sadhu, S. Preparation and characterization of styrene butadiene rubber based nanocomposites and study of their mechanical properties / S. Sadhu, A. K. Bhowmick // *Advanced Engineering Materials*, –2004, –Vol. 6, –p. 738–742.
172. Sahoo, S. Influence of ZnO nanoparticles on the cure characteristics and mechanical properties of carboxylated nitrile rubber / S. Sahoo, A. K. Bhowmick // *Journal of Applied Polymer Science*, –2007, –Vol. 106, –p. 3077–3083.
173. Sahoo, S. Synthetic zinc oxide nanoparticles as curing agent for polychloroprene / S. Sahoo, S. Kar, A. Ganguly [et al.] // *Polymer Composites*, –2008, –Vol.16, –p. 193–198.
174. Sahoo, S. Effect of zinc oxide nanoparticles as cure activator on the properties of natural rubber and nitrile rubber / S. Sahoo, M. Maiti, A. Ganguly [et al.] // *Journal of Applied Polymer Science*, –2007, –Vol.105, No 4, –p. 2407–2415.
175. Sen, M. Influence of gamma irradiation on the ageing characteristics of poly(ethylene–co–vinyl acetate) and poly(ethylene–co–vinyl acetate)/carbon black mixture / M. Sen, M. Çopuroğlu // *Thermal Analysis and Calorimetry*. – 2006, –Vol. 86, No 1, –p. 223–227.
176. Sen M. Effect of gamma irradiation conditions on the radiation–induced degradation of isobutylene–isoprene rubber / M. Sen, C.Uzun, Ö.Kantoğlu // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, –2003. Vol. 208, No 1, –p. 480–484.

- 177.** Shcherbina, M.A. From elastomers to thermo plastics—precise control of isotactic propylene structure and properties and the role of different structural elements in its mechanical behavior / M. A. Shcherbina, M. Yu. Meshchankina, Ya. I. Odarchenko // *Polymer*, –2017. –Vol. 133. –p. 213–222.
- 178.** Shen, J. Effects of Cross–Link Density and Distribution on Static and Dynamic Properties of Chemically Cross–Linked Polymers / J. Shen, X. Lin, J. Liu [et al.]// *Macromolecules*, –2019, –Vol. 52 No.1, –p.121–134.
- 179.** Shi, D. Interfacial particle bonding via an ultrathin polymer film on Al₂O₃ nanoparticles via plasma polymerization / D. Shi, P.He, S.X.Wang [et al.] // *Journal Materials. Research*, –2002, Vol. 17, –p. 981–990.
- 180.** Shukushima, S. Modification of radiation crosslinked polypropylene / S. Shukushima, H. Hayami, S. Nishimoto // *Radiation Physics and Chemistry*, –2001. –Vol. 60, –p. 489–493.
- 181.** Sisanth, K. S. General introduction to rubber compounding / K. S. Sisanth, M.G. Thomas, J. Abraham [et al.] // *Progress in Rubber Nanocomposites*, –2017, –p. 1–39.
- 182.** Smith, S. R. Observation of crosslink density dispersion in sulfur donor–vulcanized polybutadiene using NMR imaging. S. R. Smith, J. L. Koenig // *Macromolecules*, –1991. Vol. 24, –p.3496–3504.
- 183.** Soares, B.G. *Progress in Rubber Nanocomposites* / B.G. Soares, M. Hanna – England: Woodhead Publishing, –2017, –p. 596.
- 184.** Spahr, M.E. Carbon black for electrically conductive polymer applications / M. E. Spahr, R. Gilardi, D. Bonacchi // *Fillers for Polymer Applications. Polymers and Polymeric Composites: A Reference Series*. Springer, Cham., –2017. –p. 375–400.
- 185.** Stelescu, M. D. Crosslinking and grafting the natural rubber by means of accelerated electrons in the presence of trimethylol–propane trimethacrylate / M.D. Stelescu, E. Manaila // *UPB Scientific Bulletin, Series B*. –2007. Vol. 69 No.4, –p. 263–285.

- 186.** Sun, C. Combined dielectric and mechanical investigation of filler network percolation behavior, filler–filler contact, and filler–polymer interaction on carbon black–filled hydrogenated acrylonitrile–butadiene rubber / C. Sun, P. Zhang, C. Wrana [et al.] // *Rubber Chemistry and Technology*, –2014. Vol. 87 No. 4, –p.647–663.
- 187.** Sun, J. The effect of chain flexibility and chain mobility on radiation–dose crosslinking of polymers / J. Sun // *Radiation Physics and Chemistry*, –2001, Vol. 60, –p. 445–451.
- 188.** Valera–Zaragoza, M Immobilization of TiO₂ nanoparticles on montmorillonite clay and its effect on the morphology of natural rubber nanocomposites / M. Valera–Zaragoza, A. Yescas–Yescas, E.A. Juarez–Arellano [et al.] // *Polymer Bulletin*, –2014, –Vol.71, No. 6, –p. 1295–1313.
- 189.** Vijayabaskar, V. Influence of Radiation Temperature on the Crosslinking of Nitrile Rubber by Electron Beam Irradiation / V. Vijayabaskar, M. Stephan, S. Kalaivani [et al.] // *Radiation Physics and Chemistry.*, –2008. –Vol. 77, p. 511–521.
- 190.** Wang, Z. Preparation of nano–zinc oxide/EPDM composites with both good thermal conductivity and mechanical properties / Z. Wang, Y. Lu, J. Liu, [et al.] // *Journal of Applied Polymer Science*, –2010. –Vol. 119 No. 2, –p.1144–1155.
- 191.** Wang, Z. Preparation of nanoalumina/EPDM composites with good performance in thermal conductivity and mechanical properties / Z. Wang, Y. Lu, J. Liu, [et al.] // *Polymers for Advanced Technologies*, –2011. –Vol.22, –p. 2302–2310.
- 192.** White, L. New modifiers for rubbers / L. White // *European Rubber Journal*. – 1995, – Vol. 11, – p. 7–12.
- 193.** Woods, R. *Applied Radiation Chemistry: Radiation Processing* / R. Woods, A. Pikaev. –New York: Wiley, –1994, – p. 535
- 194.** Xie, Y. The effect of novel synthetic methods and parameters control on morphology of nano–alumina particles / Y. Xie, D. Kocaefe, Y. Kocaefe [et al.] // *Nanoscale research letters*, –2016, Vol. 11, No.1, –p.259.

- 195.** Yan, Xu Study on the Properties of Nano- Al_2O_3 /Phenyl Silicone Rubber Composites / Xu Yan, Gao Qun, C. Ouyang, [et al.] / Proceedings of the 2015 International Conference on Material Science and Applications, Las Vegas, USA, -2015, -p.1032-1036.
- 196.** Yasin, T. Radiation vulcanization of acrylonitrile-butadiene rubber with polyfunctional monomers / T. Yasin, S. Ahmed, F. Yoshii [et al.] // Reactive and Functional Polymers., -2002, Vol. 53, No. 2-3, -p. 173-181.
- 197.** Zaborski, M. Elastomers Containing Fillers with Magnetic Properties / M. Zaborski, J. Pietrasik, M. Masłowski // Solid State Phenomena, -2009. - Vol.154, -p. 121-126.
- 198.** Zagórski, Z.P. EB-crosslinking of elastomers, how does it compare with radiation crosslinking of other polymers? / Z. P. Zagórski // Radiation Physics and Chemistry. -2004. -Vol.71, No 1-2, -p.263-267.
- 199.** Zhou, W. (2007), Effect of the particle size of Al_2O_3 on the properties of filled heat conductive silicone rubber / W. Zhou, S. Qi, C.Tu, H.Zhao [et al.] // Journal of Applied Polymer Science, -2007, -Vol.104. -p.1312-1318.

ПРИЛОЖЕНИЯ

На основании результатов исследования были изготовлены опытные партии деталей различного назначения и некоторые из них представлены ниже.



На рисунке представлены пакерные манжеты для нефтепогружного оборудования и резиновые уплотнительные манжеты на основе вулканизата, включающая, на 100 мас.ч. БНК: 4,0 мас.ч. $n\text{-ZnO}$; 4,0 мас.ч.– ДСХБ; 3,0 мас.ч. – ДАФСТ, 0,2 мас.ч. серы, 3,0 мас.ч. – битум: мазут, 50,0 мас.ч. – ТУ (П324), полученный терморadiационным методом (423К x 5', 250кГр).

Список принятых сокращений

АХСС – ароматические хлорсодержащие соединения

БНК – бутадиен–нитрильный каучук

ДАФСТ – диаминофенилсимв триазин

ДСК – Дифференциальный сканирующий Калориметр

ДСХБ – дисульфохлорид бензол

ИК Фурье – Инфракрасная Фурье–спектроскопия.

К – Кельвин

кГр – килоГрей

ММ – молекулярная масса

НРСС – низкомолекулярные реакционноспособные соединения

НЧ – наночастица

НЭ – ненасыщенный эластомер

ПФМ – полифункциональные мономеры

ПЭС – пласто–эластические свойства

РФА – рентгенофазовый анализ

РХВ – радиационный химический выход

СТС – сверх тонкая структура

СЭМ – сканирующий электронный микроскоп

ТГА – термогравиметрический анализ

ТУ – технический углерод

УКГ – углерод каучуковый гель

УФ–ВИД – Ультрафиолетовая видимая спектроскопия

ЭД–5 – эпоксидиеновая смола

ЭМ – эластомерные материалы

ЭПР – Электронный парамагнитный резонанс

ЭС – эластомерная смесь