

ПРОФЕССИОНАЛЬНЫЙ МОДУЛЬ

НАНОАЛМАЗНЫЕ ДОБАВКИ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ РТИ

Тема 1.4. Научные основы создания композитов на основе эластомеров и нанодиамазов. Свойства нанодиамазов, определяющие их модифицирующую способность в эластомерных композитах. Технологические особенности переработки эластомерных композитов с нанодиамазными добавками.

Авторы:

Соколова М.Д., д.т.н., зав. лаб. материаловедения ФГБУН ИППГ СО РАН

Давыдова М.Л., к.т.н., с.н.с. ФГБУН ИППГ СО РАН

Христофорова А.А, н.с. ФГБУН ИППГ СО РАН

Шадринов Н.В., к.т.н., с.н.с. ФГБУН ИППГ СО РАН

Научные основы создания композитов на основе эластомеров и наноалмазов

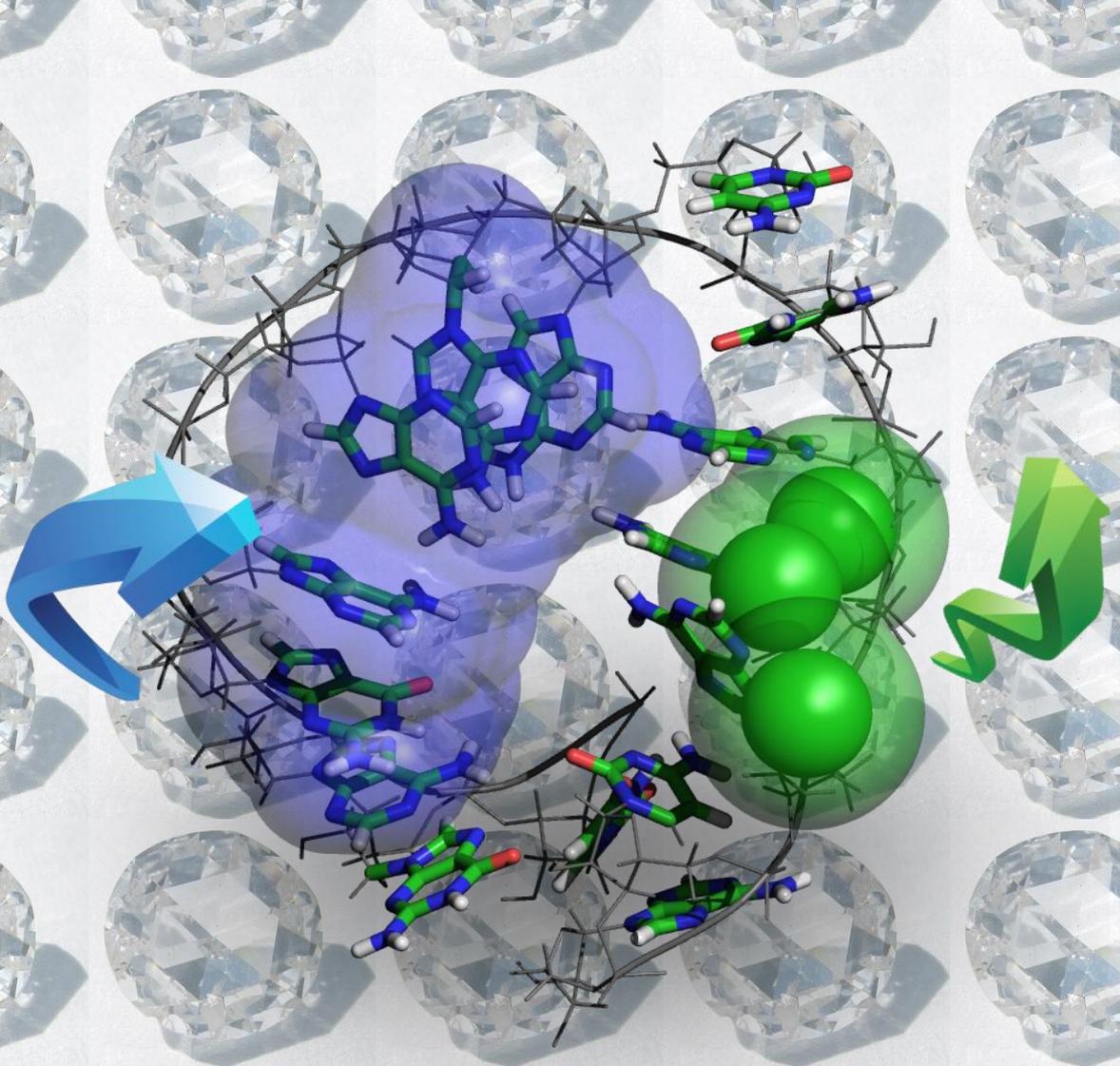


Научные основы создания композитов на основе эластомеров и наноалмазов



Резина является вязкоупругим материалом, и это обстоятельство не только определяет величину диссипации энергии деформации, но и тесно связано с такими важнейшими эксплуатационными характеристиками, как износостойкость и сцепные свойства.

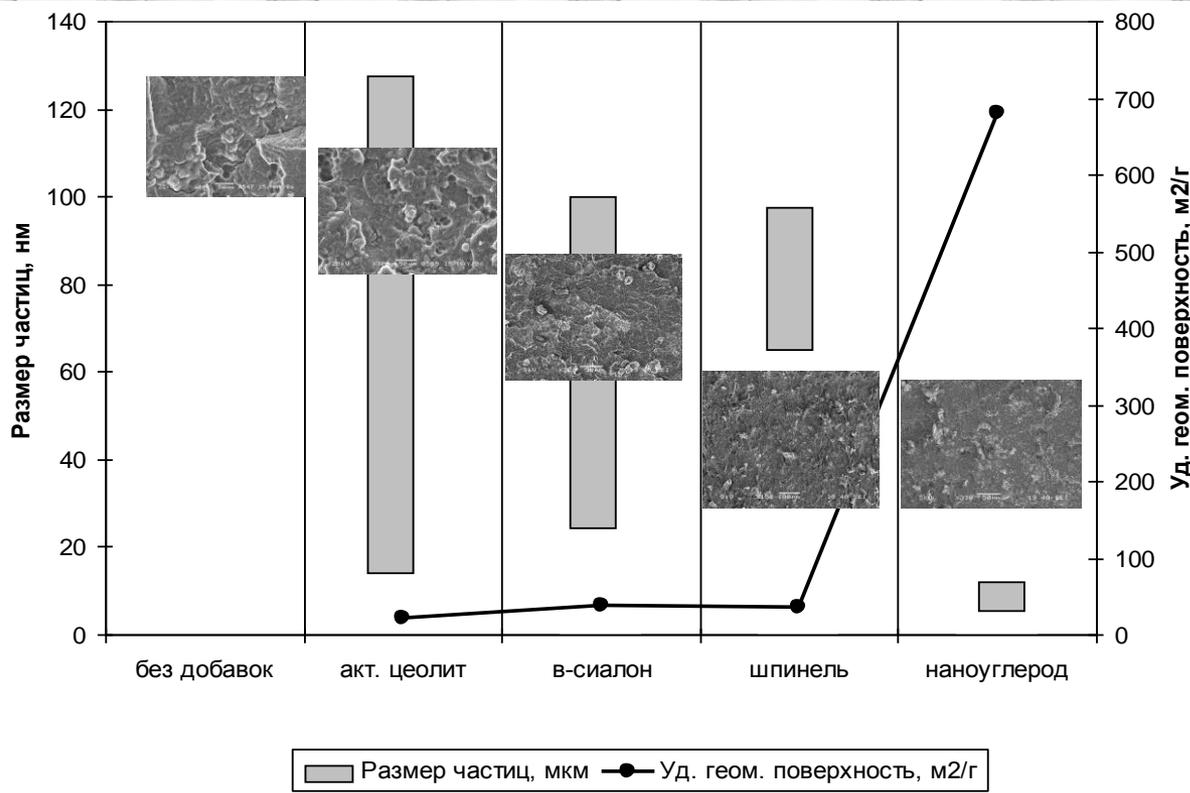
Научные основы создания композитов на основе эластомеров и наноалмазов



Практически все методы получения нанокомпозитов сопровождаются глубокими взаимодействиями наночастиц с матрицей, особенно на межфазных границах, формирующихся *in situ*.

Научные основы создания композитов на основе эластомеров и наноалмазов

Модифицирование является следствием изменения механизма структурообразования эластомеров, которое приводит к формированию различных надмолекулярных образований и структур, размер и степень упорядочения которых зависят не только от природы полимера, но и от особенностей структуры и свойств наполнителя.

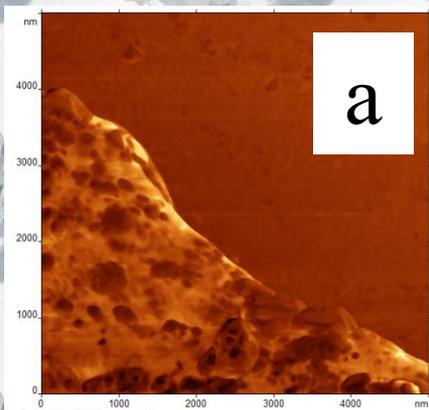


Зависимость строения надмолекулярной структуры резин на основе смесей БНКС-18-СВМПЭ от поверхностных параметров добавок. Увеличение x 300.

[Соколова М.Д. Эластомерные нанокомпозиты уплотнительного назначения для экстремальных условий эксплуатации в зонах с холодным климатом. Автореферат докт.дис. Комсомольск-на-Амуре - 2012. 37 с.]

Научные основы создания композитов на основе эластомеров и наноалмазов

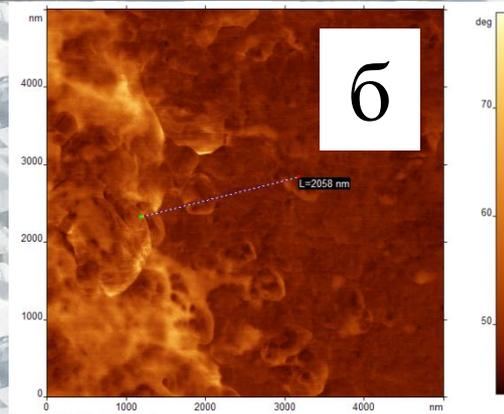
Механические свойства полимерных композитов в значительной степени зависят от структуры и свойств межфазной границы. В обычных композиционных материалах фазы имеют микронные и субмикронные размеры. Повышение свойств композиционного материала с уменьшением размеров усиливающего элемента обусловлено снижением макроскопической дефектности последнего. При использовании наноразмерных модифицирующих компонентов появляется возможность существенно повысить свойства эластомерных КОМПОЗИТОВ.



Файл: 2010_12_20_Sample3.mdt
Данные изображения: Phase2

Изображение фазового контраста на границе раздела фаз:
БНКС/СВМПЭ (а)
БНКС/(СВМПЭ+наномодификатор) (б)
размер скана 5x5 мкм.

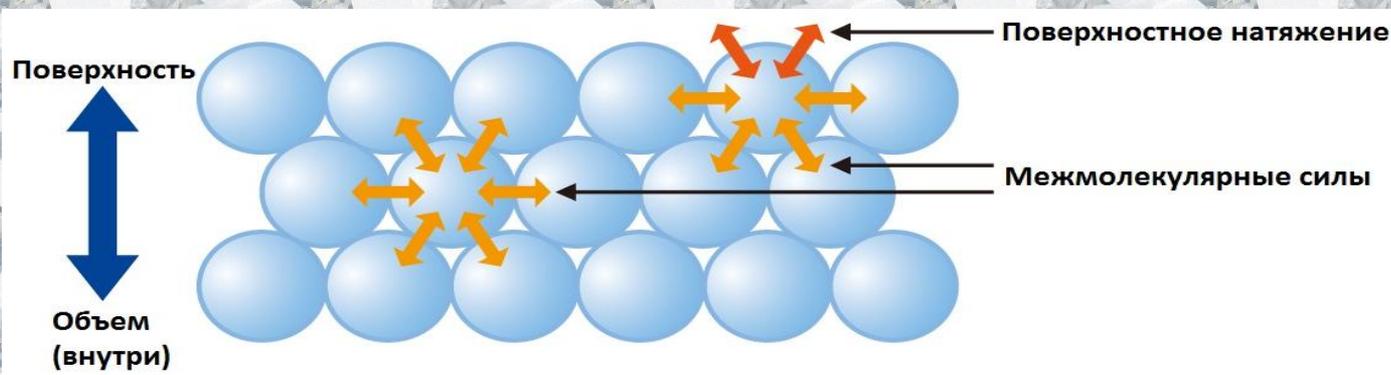
[Шадринов Н.В., Исследование межфазного взаимодействия в полимерэластомерных композициях методом атомно-силовой микроскопии [Электронный ресурс] / М.Д. Соколова, Н.В. Шадринов, М.Л. Давыдова, А.Ф. Сафронов // *Инженерный вестник Дона.* - 2010г. №4. <http://www.ivdon.ru>]



Файл: 2010_12_20_Sample5.mdt
Данные изображения: Phase2

Научные основы создания композитов на основе эластомеров и наноалмазов

С точки зрения структуры эластомерного композита основным является то, что частицы активного наполнителя имеют наноразмеры. Чем меньше размеры частиц, тем больше их удельная поверхность, с которой взаимодействуют макромолекулы каучуковой матрицы.



Это взаимодействие может быть химическим и физическим. Известно, что активность наполнителя растет с величиной удельной поверхности. Кроме величины поверхности, большое значение имеют плотность химически активных центров и потенциальная энергия поверхности.

Научные основы создания композитов на основе эластомеров и нанодалмазов

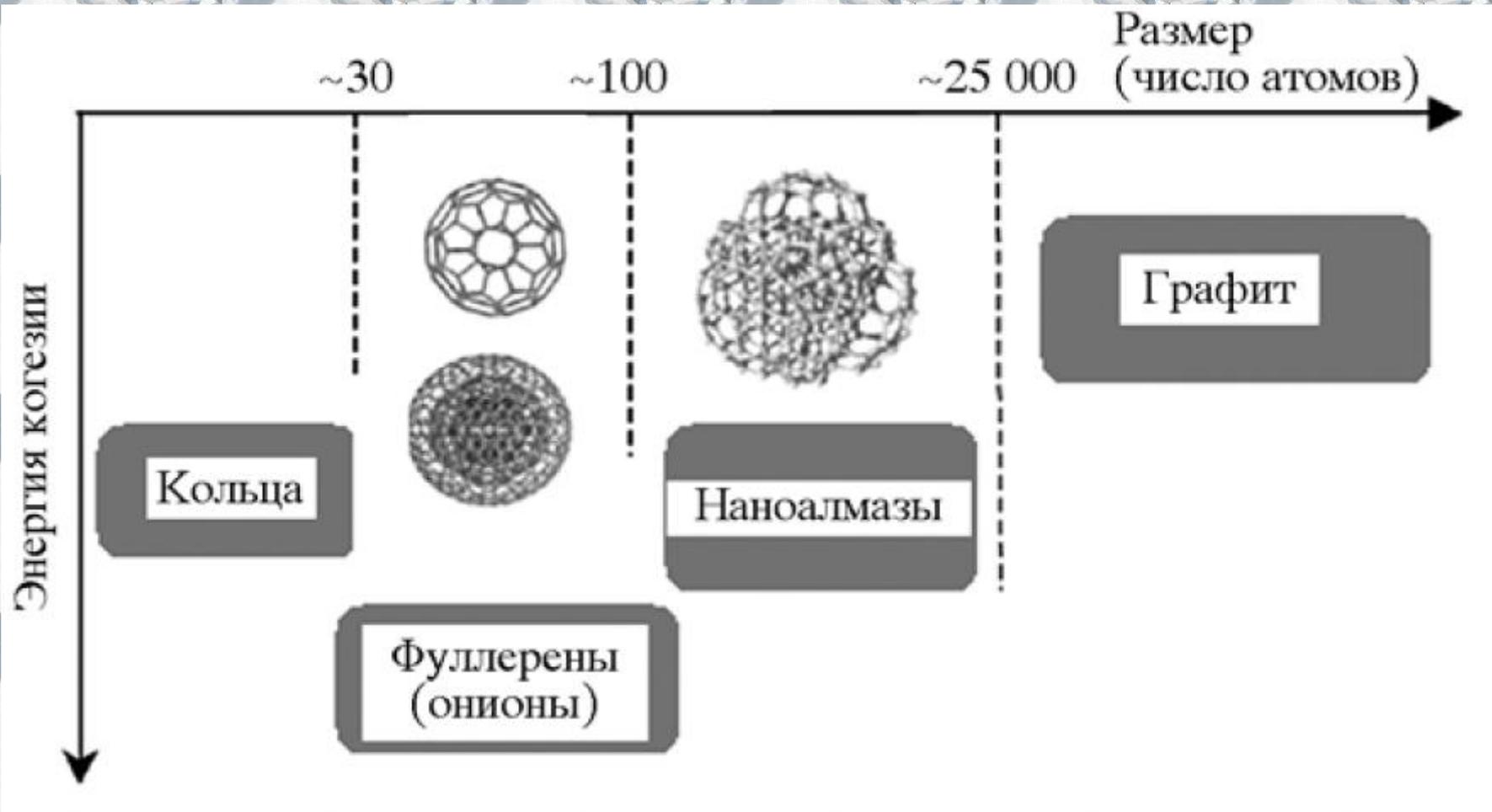
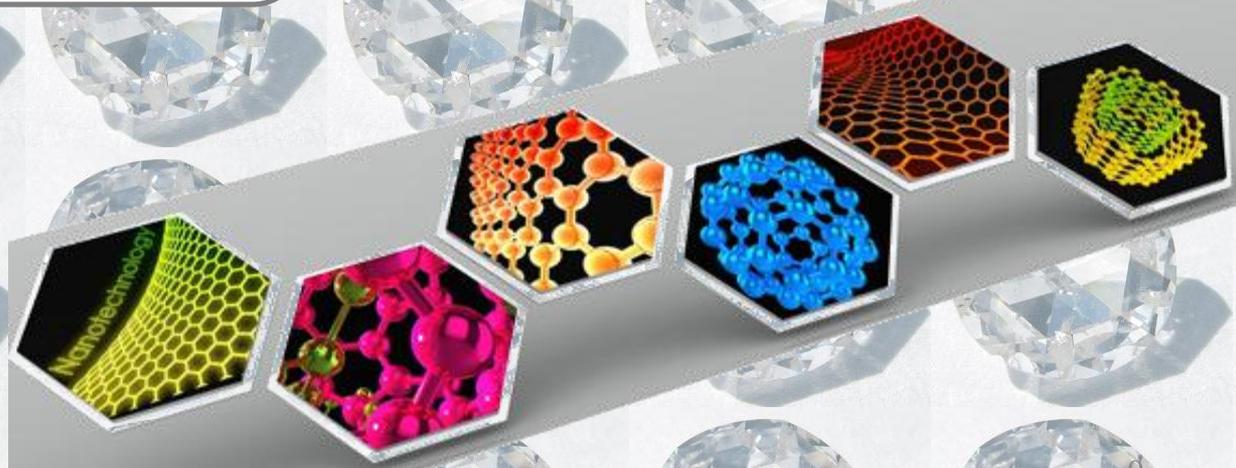
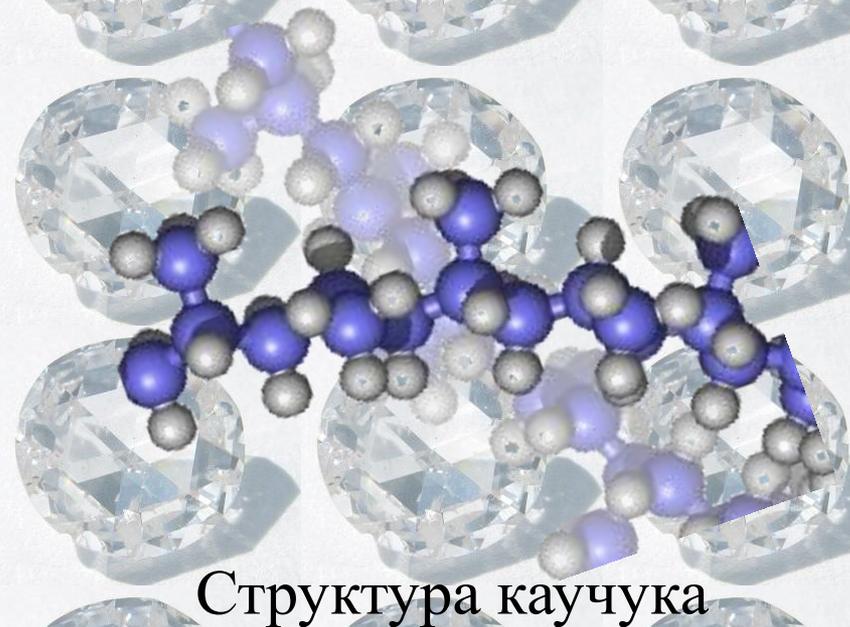


Диаграмма зависимости типов углеродных наночастиц от их атомных размеров

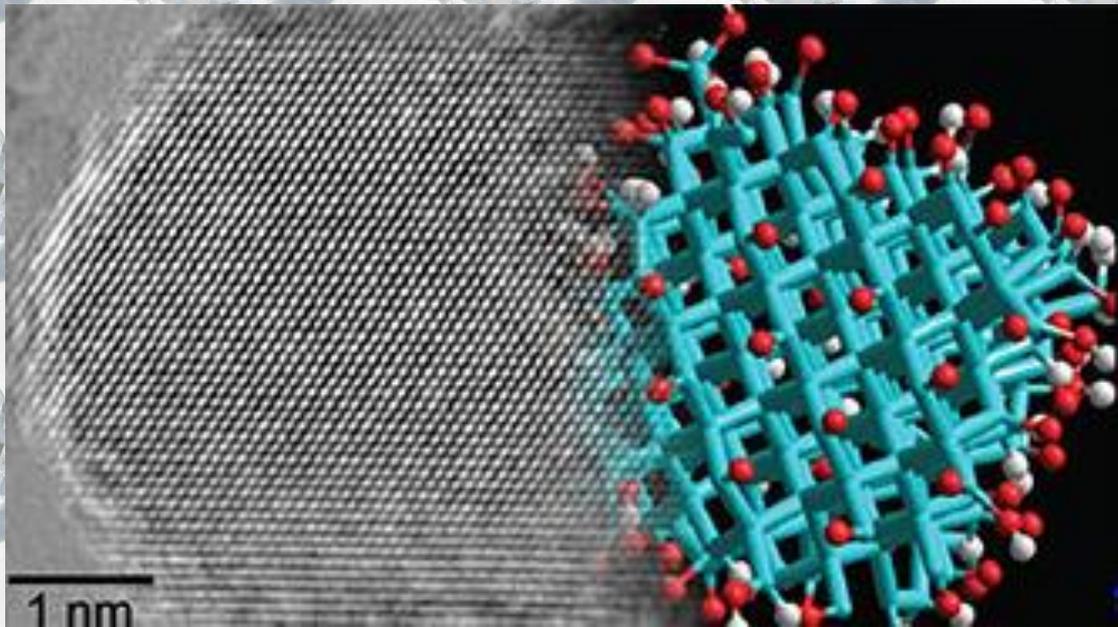
[Беленков Е.А. Ивановская В.В. Ивановский А.Л. Нанодалмазы и родственные углеродные материалы. Компьютерное материаловедение. Екатеринбург: УрО РАН, 2008. – 169 с]

Научные основы создания композитов на основе эластомеров и наноалмазов

Активное состояние наноразмерных частиц модификаторов различного состава и строения предполагает формирование структуры композиционных эластомерных материалов с особыми свойствами.



Свойства наноалмазов, определяющие их модифицирующую способность в эластомерных композитах



Электронная фотография
НА и схематическое
изображение его
поверхностных
функциональных групп

Костюкова М. Гидрофобные и
флуоресцирующие наноалмазы //
NanoWeek, 23 - 29 марта 2009 г. №60.
Электронный ресурс. Режим доступа:
<http://www.nanonewsnet.ru/nanowebk/60>

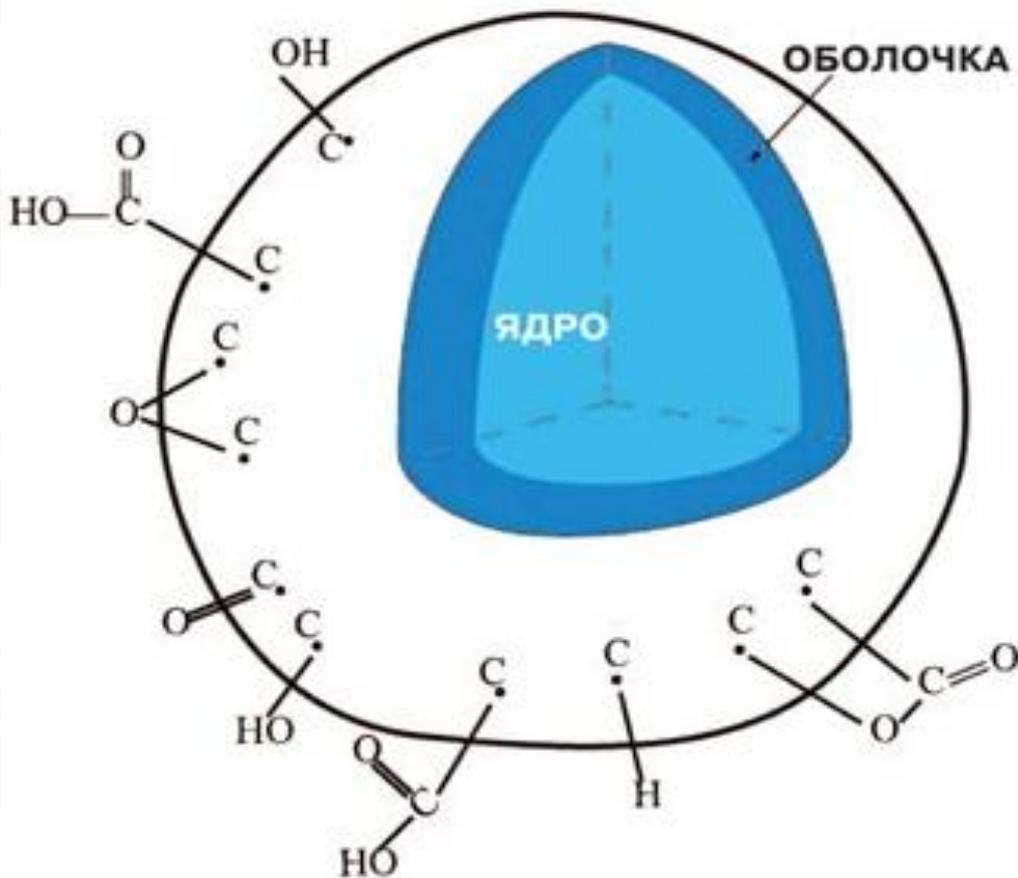
Особенность модификации резин углеродными нанодисперсными порошками состоит в том, что максимальная реализация заложенных в нанодисперсных наполнителях свойств возможна при их совместном применении с техническим углеродом в комбинированном наполнителе. Среди всех «наноформ» углерода наноалмазы ближе всего к природному состоянию углерода.

Свойства наноалмазов, определяющие их модифицирующую способность в эластомерных композитах

Показатель	Ед. измерения	Значения
Чистота	%	> 97
Размер частиц	нм	3 ~ 10
Удельная поверхность	м ² / г	270 ~ 335
Форма	-	Круглый
Плотность	г / см ³	3.05 ~ 3.3
Твердость по шкале Мооса	-	10
Скорость звука	м/с	11,212
Химическая стабильность	-	Стабильны в сильных кислотах и сильных щелочах
Тепловое расширение	10 - 6 К	0,8
Показатель преломления	-	2417
Диэлектрическая проницаемость	ε	5,5
Теплопроводность	Вт / м . К	900 ~ 2000
Удельная теплоемкость	кал / К . г	0,124
Температура воспламенения	°С	1000
Удельный вес	-	3,5152

[Беленков Е.А. Ивановская В.В. Ивановский А.Л. Наноалмазы и родственные углеродные материалы. Компьютерное материаловедение. Екатеринбург: УрО РАН, 2008. – 169 с]

Свойства наноалмазов, определяющие их модифицирующую способность в эластомерных композитах

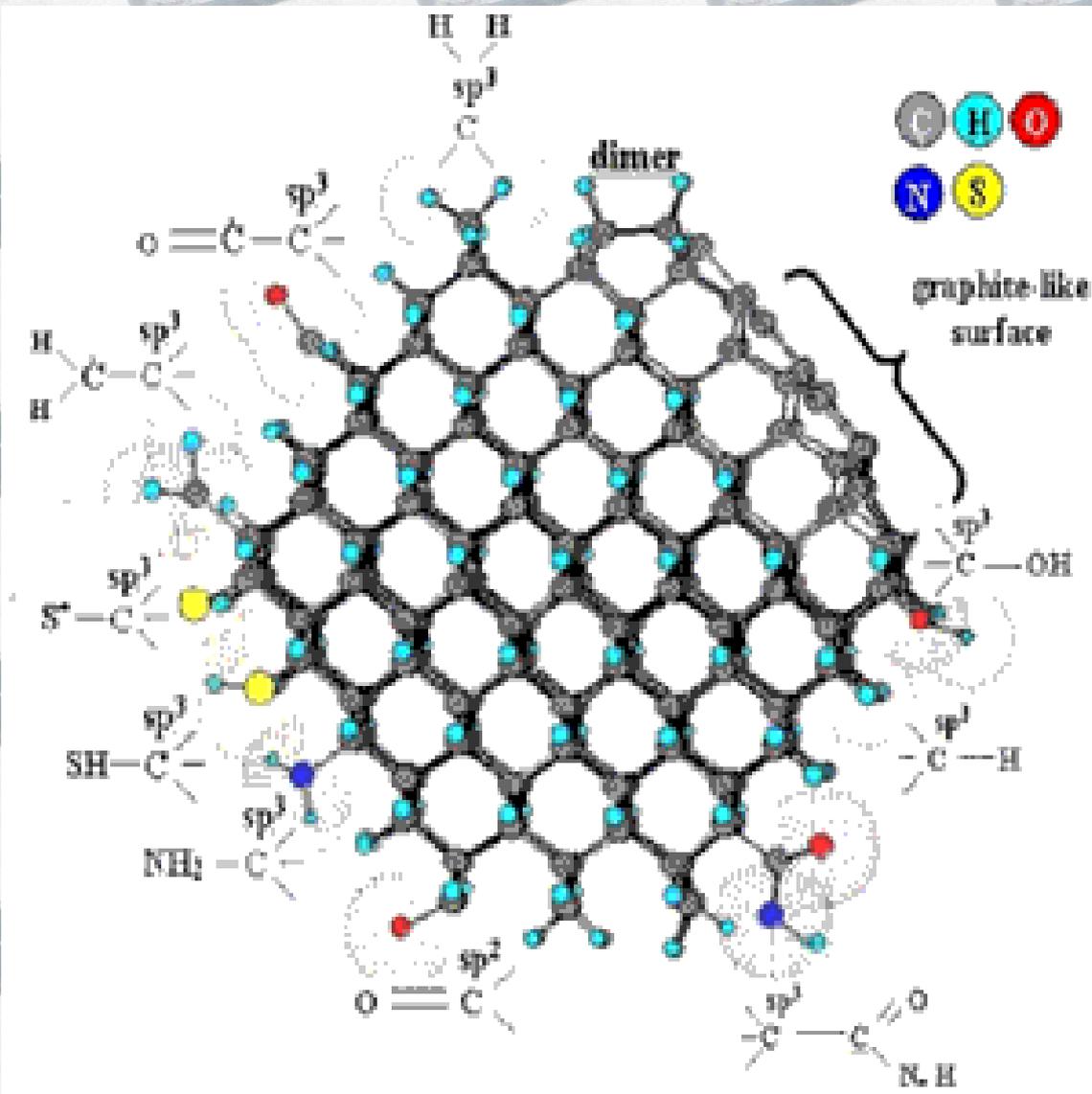


Наноалмазы представляют собой сложный объект, имеющий, по крайней мере, трехслойную структуру :

- алмазное ядро размером 4-6 нм,
- переходная углеродная оболочка толщиной 0,4-1,0 нм,
- поверхностный слой, содержащий, помимо углеродных атомов, другие гетероатомы (N, O, H).

[Vul Ya., Aleksenskiy A. E., Dideykin A. T. Detonation nanodiamonds: technology, properties and applications // Nanosciences and Nanotechnologies / Ed. by V. N. Kharkin, C. Bai, S.-C. Kim. In: Encyclopedia of Life Support Systems (EOLSS). Developed under the Auspices of the UNESCO. — Eolss Publishers, Oxford, UK, 2009].

Свойства наноалмазов, определяющие их модифицирующую способность в эластомерных композитах



Наличие большого количества полярных групп в поверхностном слое наноалмазов определяет их комплекс коллоидно-химических свойств и характер взаимодействия с эластомерными матрицами.

Помимо приведённых групп, синтезированные алмазы, в зависимости от условий их обработки, на своей поверхности могут содержать азотсодержащие сульфоновые и др. группы.

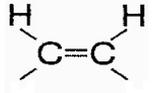
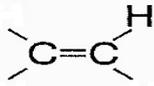
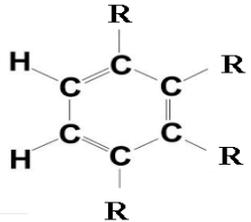
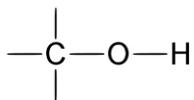
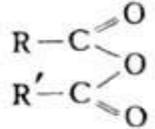
Свойства наноалмазов, определяющие их модифицирующую способность в эластомерных композитах

Состав поверхности		C _{алмаз}	H	O	N	C-X (гетеро атом)	C _{общ}
Атом или группа	Содержание, %						
H	100	98.7	1.3				
OH	100	81.9	1.0	17.1			
OH	50	89.5	1.2	9.3			
H	50						
COOH	50	77.0	1.0	16.0		6.0	83.0
H	50						
H	63.8	88.7	1.17	5.68		2.09	90.79
OH	10						
COOH	5						
CO	10						
NH ₂	11						
NO ₂	0.1						
NO ₃	0.1						

Содержание химических элементов (%) с учетом различных функциональных групп на поверхности сферической алмазной частицы размером 4,2 нм.

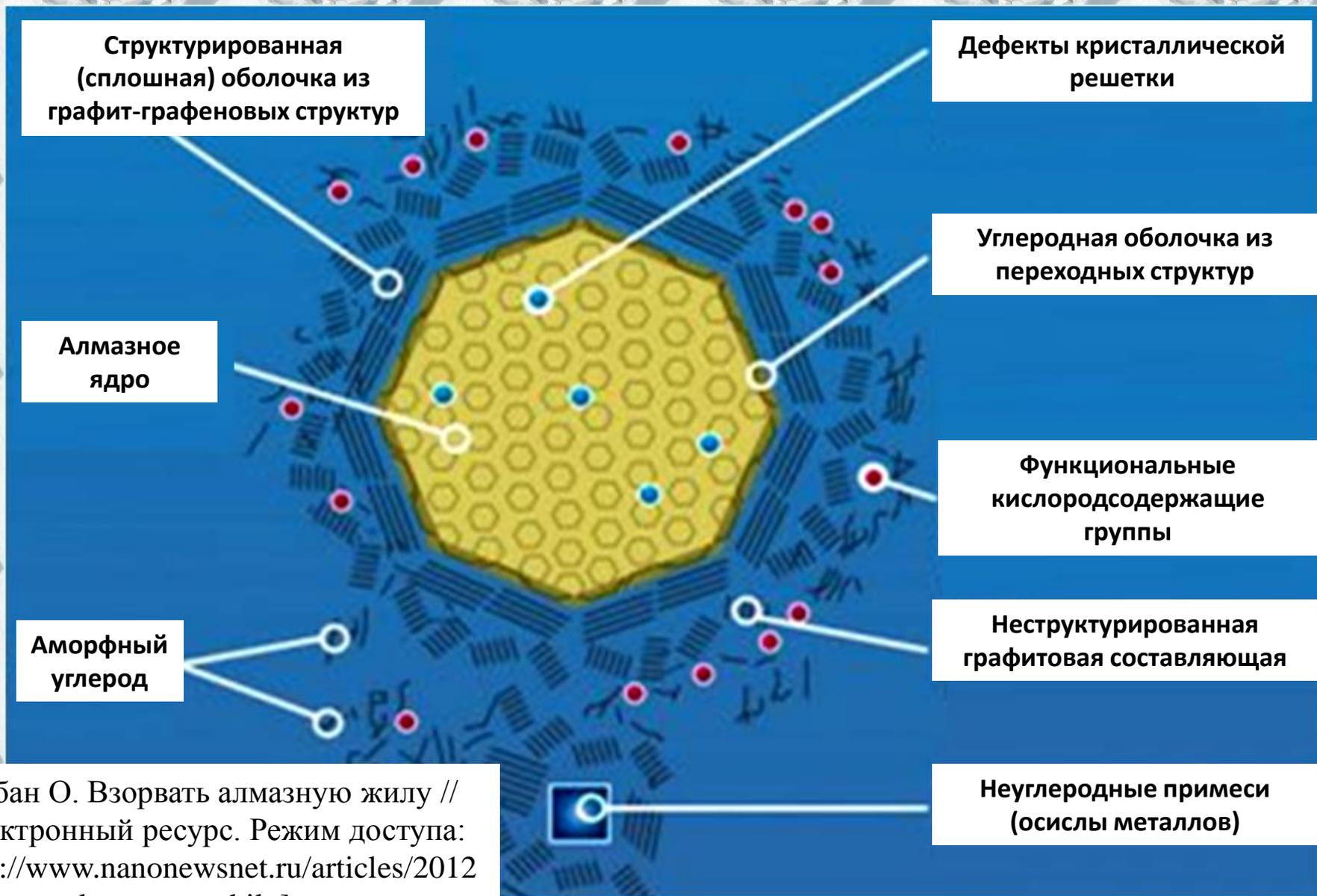
[Долматов В. Ю. Детонационные наноалмазы: синтез, строение и применение // Успехи химии. – 2007. - № 76(4). – С. 375-397].

Свойства наноалмазов, определяющие их модифицирующую способность в эластомерных композитах

Область	Интенсивность	Функциональная группа
680-515	Сильная	C-Br (alkyl)
730-675	Средняя	
830-560	Сильная	C-Cl (alkyl)
840-790	Средняя	
800-900	Сильная	
1410-1340 & 860-800	Средняя	-NO ₃
1150-1040	Сильная	
1300-1050	Сильная	

[Ставрев С. Наноструктурированные полимерные материалы, упрочненные с детонационно-синтезированных наночастиц // IX International Symposium on Explosive Production of New Materials: Science, Technology, Business and Innovations May 6-9, 2008, Lisse, Netherland]

Научные основы создания композитов на основе эластомеров и наноалмазов



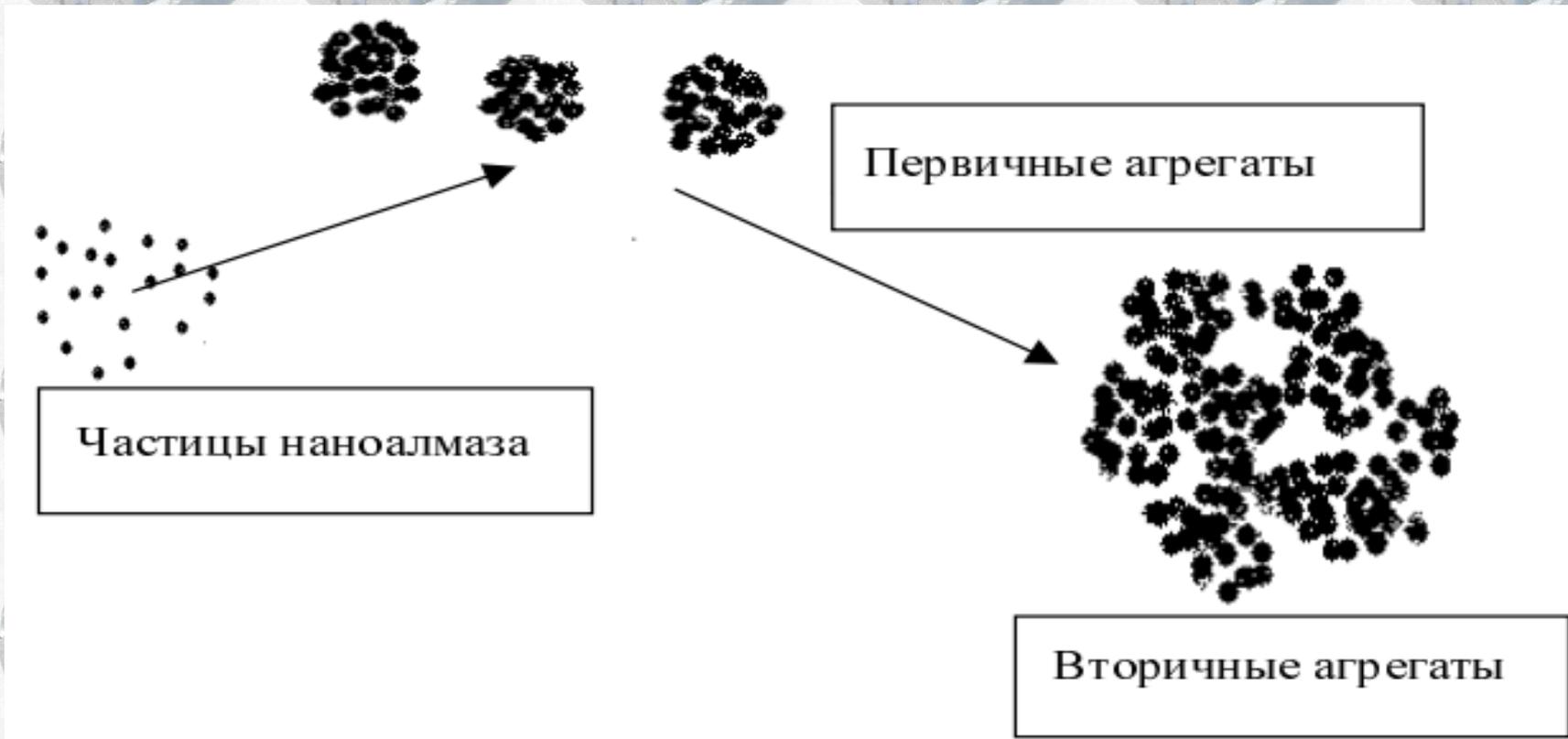
[Рубан О. Взорвать алмазную жилу // Электронный ресурс. Режим доступа: <http://www.nanonewsnet.ru/articles/2012/vzorvat-almaznuyu-zhilu>]

Свойства наноалмазов, определяющие их модифицирующую способность в эластомерных композитах

В промышленности из всего многообразия методов очистки НА используют, как правило, три:

- воздействие на АШ раствором хромового ангидрида (CrO_3) в концентрированной серной кислоте (РФЯЦ-ВНИИТФ; комбинат «Электрохимприбор», г. Лесной; ЗАО «Алит», Украина; предприятия Китая);
- использование азотно-олеумных смесей (ФГУП НПО «Алтай», г. Бийск);
- применение слабой азотной кислоты (ФГУП СКТБ «Технолог», г. Санкт-Петербург; ЗАО «Синта», г. Минск, Беларусь; Пекинский технологический институт, Китай).

Свойства наноалмазов, определяющие их модифицирующую способность в эластомерных композитах



Благодаря высокой поверхностной энергии и присутствию функциональных групп, способных к взаимодействию, наночастицы склонны к агломерации и комкованию.

Технологические особенности переработки эластомерных композитов с nanoалмазными добавками

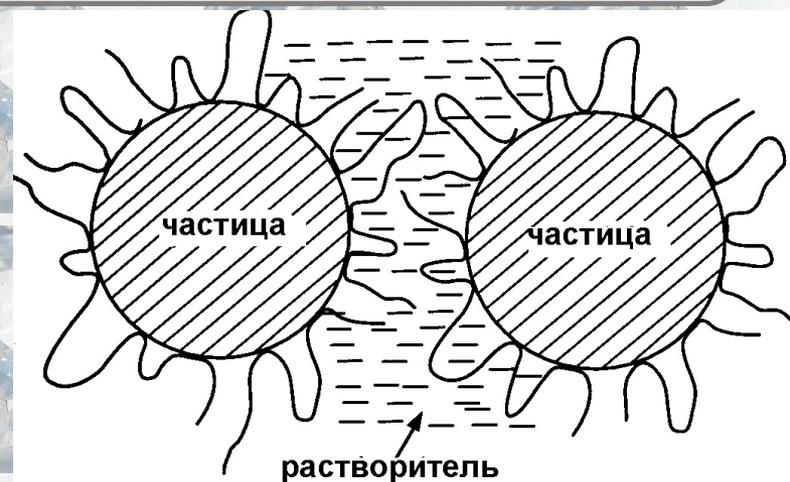
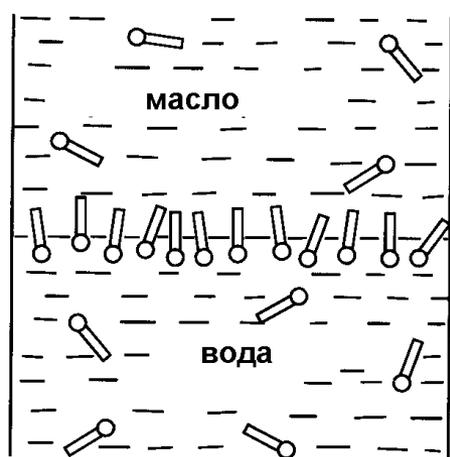
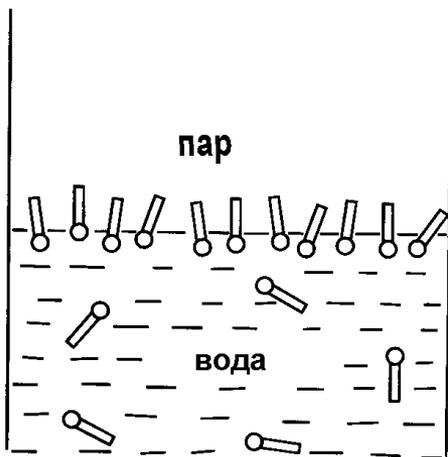
- **Способы подготовки (модификации) наночастиц слоистых силикатов и детонационных алмазов**

Из-за склонности к агрегации при обычном смешении с расплавами полимеров размеры большой доли частиц находятся в микронном и субмикронном диапазоне. Обработка поверхностно-активными веществами (ПАВ), способными адсорбироваться на межфазных границах и препятствовать агрегации, существенно повышает степень дисперсности частиц в полимерной матрице.

В случае nanoалмазов ПАВ «работают» на поверхности монолитных частиц.

Технологические особенности переработки эластомерных композитов с наноалмазными добавками

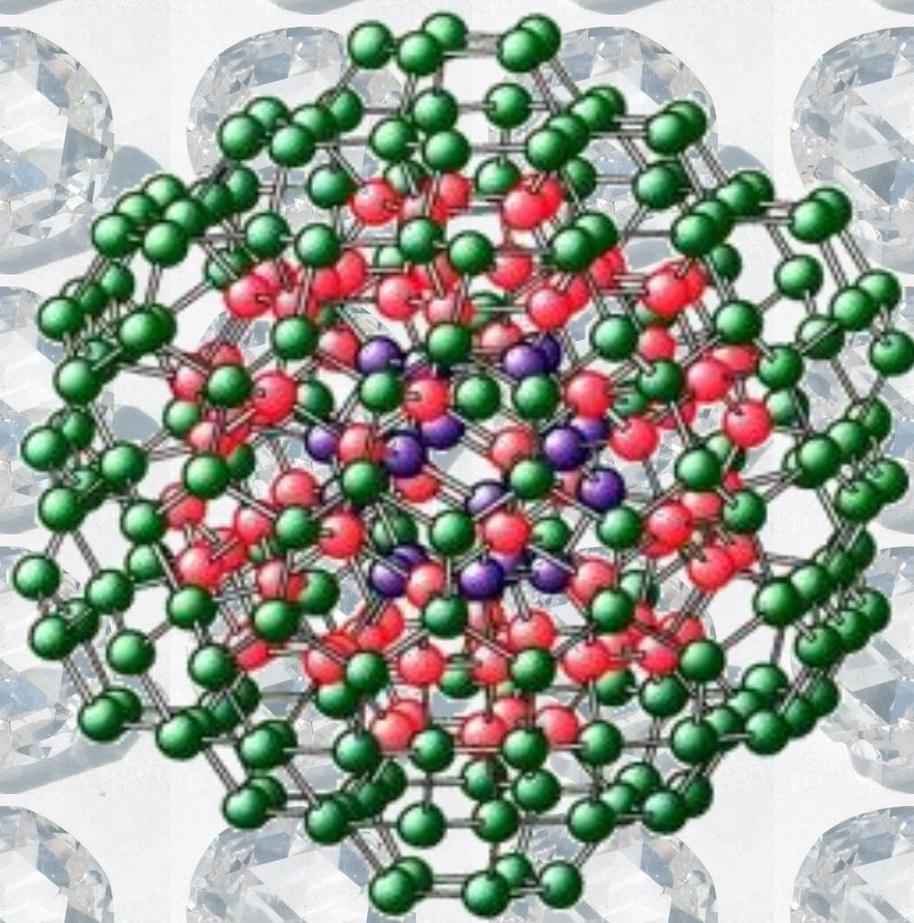
Высокодисперсные системы нестабильны, т.е. склонны к расслаиванию. Молекулы ПАВ являются дифильными, т.е. в них присутствуют полярный и неполярный фрагменты. Благодаря такому строению, молекулы ПАВ концентрируются на межфазных поверхностях.



Для молекул ПАВ межфазная поверхность – это термодинамически выгодное место, и, концентрируясь там, они стабилизируют гетерофазную структуру суспензий.

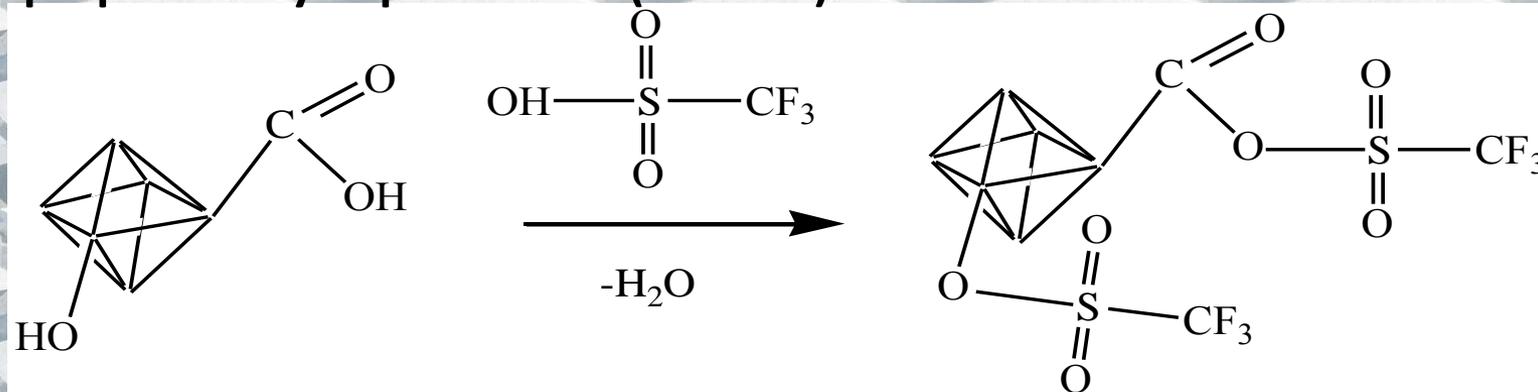
Технологические особенности переработки эластомерных композитов с nanoалмазными добавками

Еще один путь состоит в химической блокировке функциональных групп, присутствующих на поверхности:

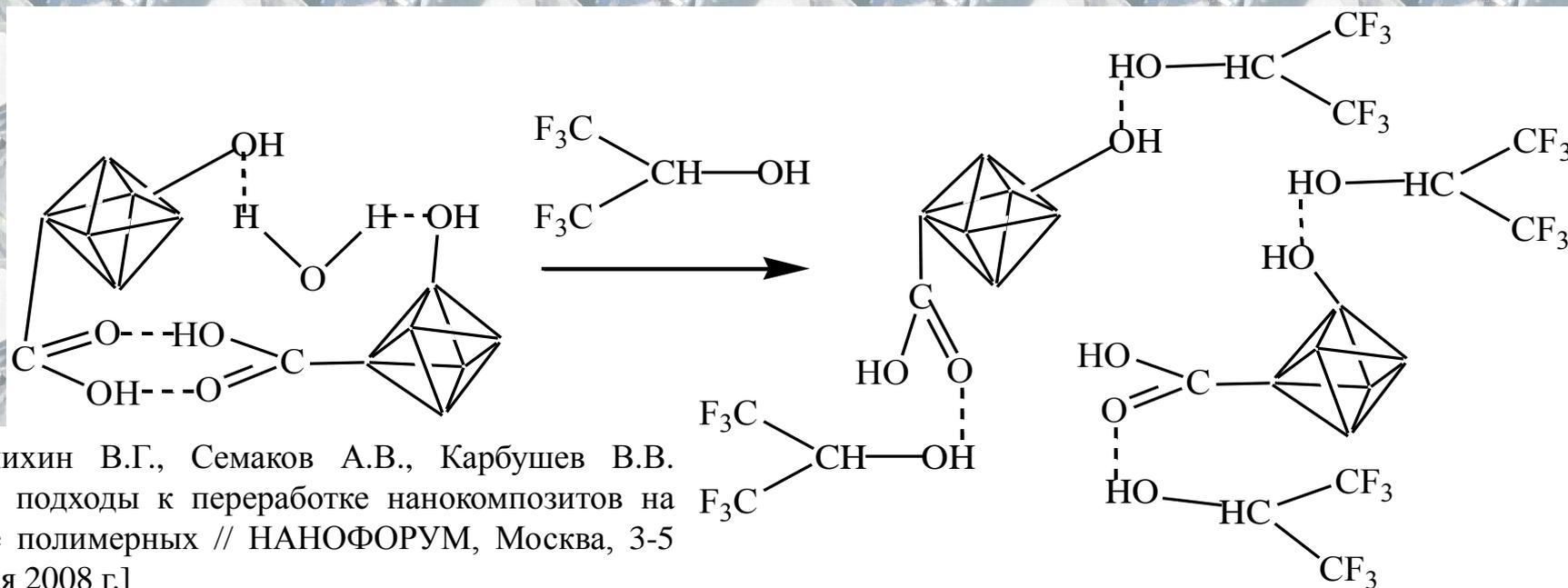


Технологические особенности переработки эластомерных композитов с наноалмазными добавками

3-фторметансульфокислота (ТФМСК)



Гексафторизопропанол (ГФП)

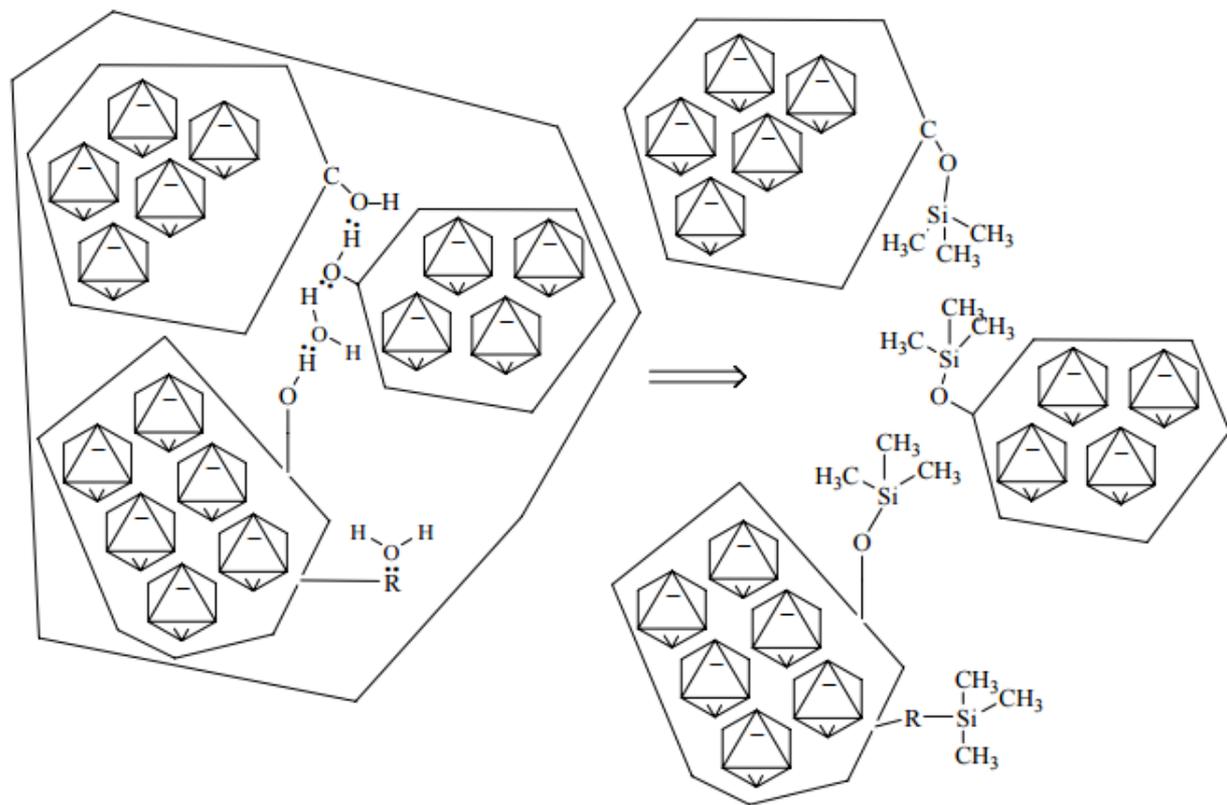


[Куличихин В.Г., Семаков А.В., Карбушев В.В.
Новые подходы к переработке нанокомпозитов на
основе полимерных // НАНОФОРУМ, Москва, 3-5
декабря 2008 г.]

Схема модификации ДНА

Технологические особенности переработки эластомерных композитов с наноалмазными добавками

Силирование поверхности ДНА
 $\text{Me}_3\text{SiCl}-(\text{Me}_3\text{Si}_2\text{NH})$ и $\text{Me}_2\text{ViSiCl}-(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$,
 $\text{Me} = -\text{CH}_3$; $\text{Vi} = -\text{CH}=\text{CH}_2$



[А. П. Возняковский, И. В. Шугалей Поверхностные характеристики частиц детонационных наноалмазов // Экологическая химия 2012, 21(3); 168–171]

Схема модификации ДНА

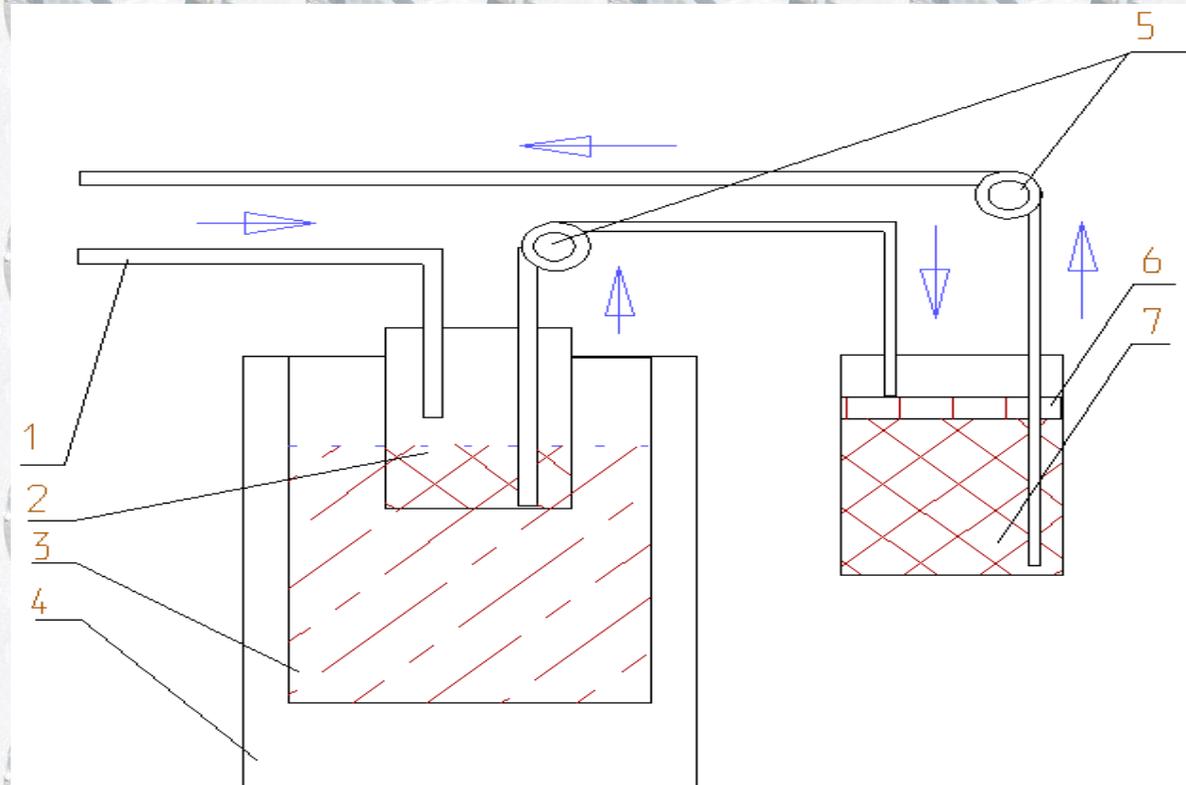
Технологические особенности переработки эластомерных композитов с наноалмазными добавками

МЕХАНИЧЕСКОЕ СМЕШЕНИЕ РАСПЛАВОВ / РАСТВОРОВ С МОДИФИЦИРОВАННЫМИ ТВЕРДЫМИ ЧАСТИЦАМИ

- 1 Традиционное механическое смешение;
- 2 Смешение на режиме эластической турбулентности, в котором развиваются нерегулярности потока, диспергирующие агломераты частиц;
- 3 Распределение частиц наполнителя в растворе полимера в поле ультразвука с последующим получением плёнок из дисперсий методом полива;
- 4 «Коллоидное» осаждение частиц наполнителя на поверхность полимера в инертной жидкой среде в поле ультразвука с последующим выделением композита фильтрацией, сушкой и формованием.

Технологические особенности переработки эластомерных композитов с наноалмазными добавками

Схема метода «коллоидного осаждения»

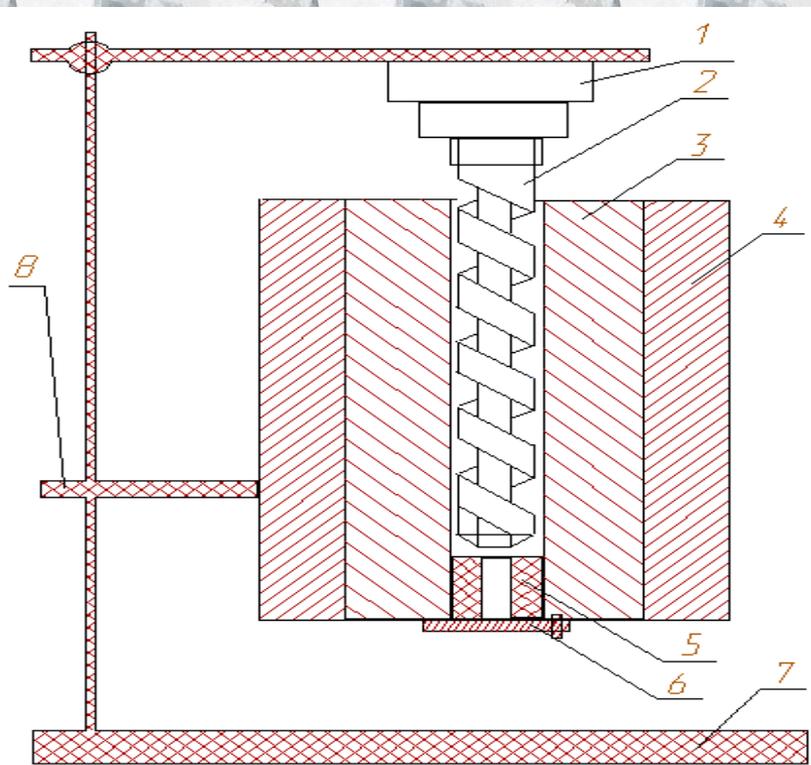


[Куличихин В.Г.,
Семаков А.В.,
Карбушев В.В. Новые
подходы к переработке
нанокompозитов на
основе полимерных
матриц //
НАНОФОРУМ,
Москва, 3-5 декабря
2008 г.]

1-подача порошков полимера и НА; 2-реактор (сосуд с инертной жидкой средой); 3-вода; 4-ультразвуковой диспергатор ванного типа; 5-насосы; 6-фильтры; 7- инертная жидкость на рецикл.

Технологические особенности переработки эластомерных композитов с наноалмазными добавками

Схема смешения в режиме «срыва»



Принципиальная схема лабораторного смесителя:

1-привод; 2-шнек; 3-рабочая камера; 4-печь с электрообогревом; 5-капилляр; 6-запорный механизм; 7-опорная плита; 8-держатель.

Подготовка компонентов
(сушка, взвешивание)

Загрузка компонентов
в прогретую камеру
смесителя

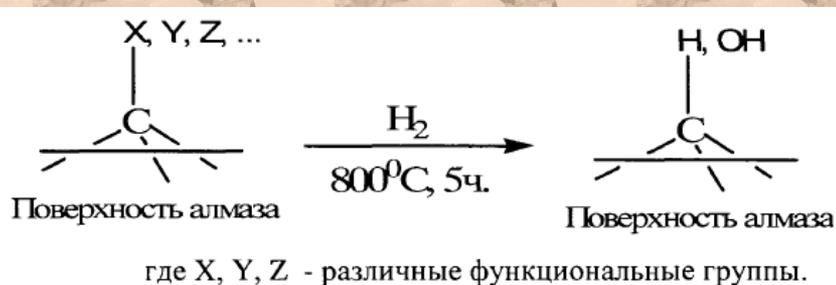
Смешение в особых
Условиях (в т.н.
режиме «срыва»)

Выгрузка смеси

[Куличихин В.Г.,
Семаков А.В.,
Карбушев В.В.
Новые подходы к
переработке
нанокомпозитов
на основе
полимерных
матриц //
НАНОФОРУМ,
Москва, 3-5
декабря 2008 г.]

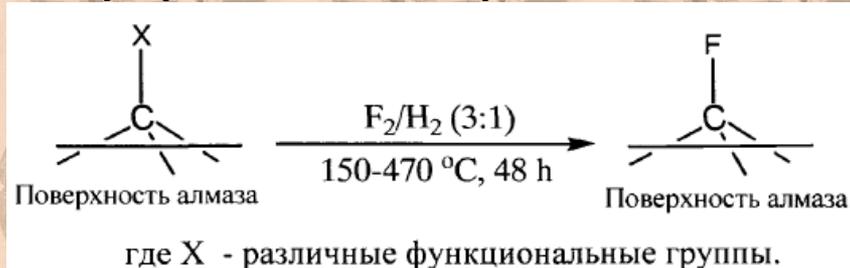
Химическое модифицирование поверхности алмаза

Гидрирование поверхности алмаза



Галогенирование поверхности алмаза

- Фторирование поверхности алмаза



Окисление поверхности алмаза

- *Жидкофазное окисление поверхности алмаза*
- *Газофазное окисление*

- Хлорирование поверхности алмаза
- Бромирование поверхности алмаза

Реакции нуклеофильного замещения на галогенированной поверхности алмаза

- Реакции алмаза с N-нуклеофилами

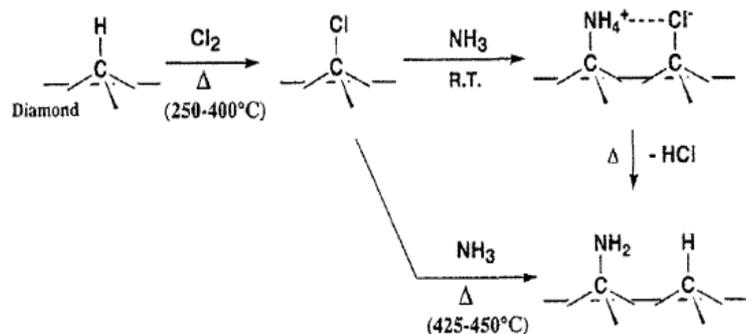
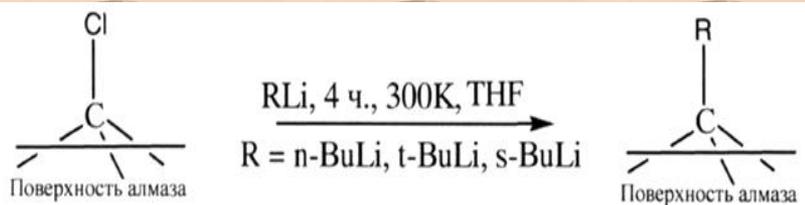


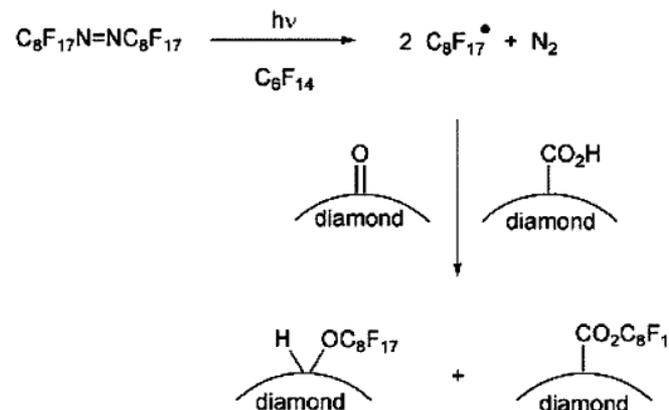
Рис. 3. Схема аминирования хлорированной поверхности алмаза [67].

- Реакции с S-нуклеофилами

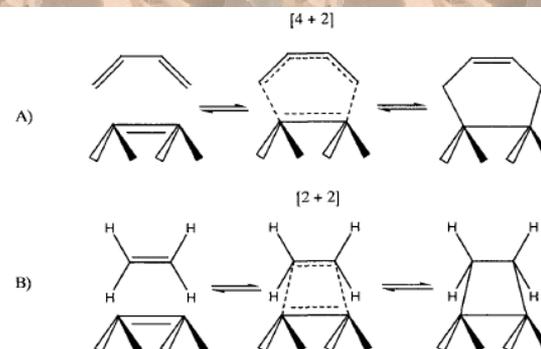
- Реакции с C-нуклеофилами



Радикальные реакции на поверхности алмаза



Реакции [2+2] и [2+4] циклоприсоединения на реконструированной поверхности алмаза



Реакции нуклеофильного замещения на Галогенированной поверхности алмаза

- Реакции алмаза с N-нуклеофилами

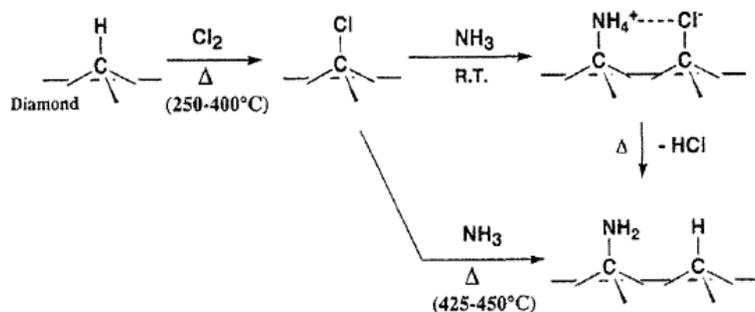
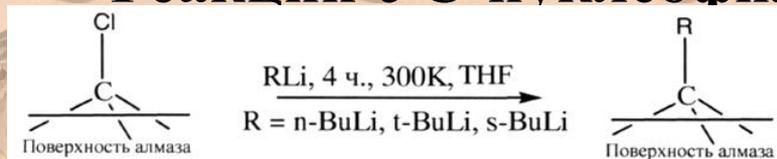


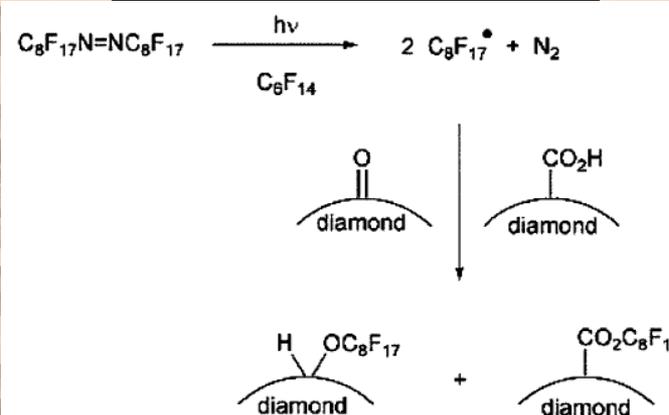
Рис. 3. Схема аминирования хлорированной поверхности алмаза [67].

- Реакции с S-нуклеофилами

- Реакции с C-нуклеофилами

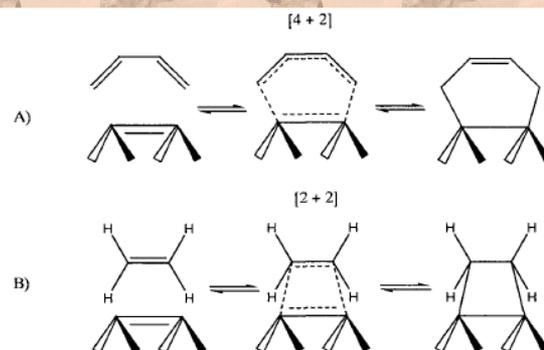


Радикальные реакции на поверхности алмаза



Реакции [2+2] и [2+4]

циклоприсоединения на



Технологические особенности переработки эластомерных композитов с наноалмазными добавками

Резиновые смеси готовят по обычной технологии.

НА оказывает модифицирующее воздействие на резины, независимо от типа и марки каучуков.

Основное влияние на модифицирующий эффект:

- **степень наполнения резин,**
- **порядок ввода компонентов.**

В меньшей степени тип и активность наполнителя.

При введении алмазосодержащей шихты (АШ):

- **увеличение эластичности, относительного удлинения при разрыве,**
- **повышение коэффициента морозостойкости,**
- **повышение сопротивление истиранию и сопротивление раздиру.**

При этом происходило некоторое снижение условной прочности при сохранении условного напряжения при удлинении 100% и 300% на прежнем уровне.

Технологические особенности переработки эластомерных композитов с наноалмазными добавками

При изготовлении в производственных условиях жесткие смеси с добавкой АШ становятся мягче, меньше прилипают к валкам, имеют более гладкую поверхность без пузырей.

При разогреве на вальцах перед шприцеванием жесткие смеси имеют лучшие технологические свойства: быстрее садятся на валок, хорошо вальцуются, меньше крошатся, снижается нагрузка на мотор.

Для менее жестких смесей данный эффект проявляется в меньшей степени.

Смеси с добавкой АШ лучше шприцуются, после охлаждения имеют большую каркасность, меньшую липкость и приобретают матовый оттенок.

При исследовании влияния дозировки АШ при ее введении в количестве от 0 до 10 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука и установлено, что лучшие результаты достигаются при дозировке АШ от 1 до 3 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука. В этом диапазоне происходит заметное увеличение предела прочности при разрыве, сопротивления истиранию и раздиру при сохранении остальных показателей не ниже нормы.

Спасибо за внимание!

