

Михайлюк Алла Евгеньевна

**РАЗРАБОТКА ЭЛАСТОМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ
ЭТИЛЕНПРОПИЛЕНОВЫХ КАУЧУКОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ
ВЫСОКОДИСПЕРСНЫМИ ЧАСТИЦАМИ МЕТАЛЛОВ**

02.00.06 – Высокомолекулярные соединения

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Работа выполнена на кафедрах «Аналитическая, физическая химия и физико-химия полимеров» и «Химия и технология переработки эластомеров» Волгоградского государственного технического университета и в отделе «Физическая и органическая химия» Южного научного центра Российской академии наук (г. Ростов-на-Дону).

Научный руководитель	академик РАН, доктор химических наук Новаков Иван Александрович.
Официальные оппоненты:	Панова Лидия Григорьевна, доктор химических наук, профессор, Энгельсский технологический институт (филиал) Саратовского государственного технического университета им. Ю.А. Гагарина, кафедра «Химическая технология», профессор; Туренко Светлана Викторовна, кандидат технических наук, ООО «НИОСТ», лаборатория синтеза и модификации эластомеров, заведующая.
Ведущая организация	Казанский национальный исследовательский технологический университет, г. Казань.

Защита состоится «19» сентября 2014 г., в 10⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 212.028.01, созданного на базе Волгоградского государственного технического университета по адресу: 400005, г. Волгоград, пр. Ленина, 28, ауд. 209.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Волгоградского государственного технического университета и на сайте www.vstu.ru по ссылке <http://www.vstu.ru/nauka/dissertatsionnye-sovety/d-21202801.html>.

Автореферат разослан «22» июля 2014 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук

Дрябина Светлана Сергеевна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Защита полимеров от термоокислительного и термического старения представляет собой важную научно-техническую проблему, от решения которой зависит увеличение срока службы изделий из полимеров. Существующие ингибиторы старения аминного и фенольного типа, а также фосфор- и серосодержащие ингибиторы, позволяют увеличить срок эксплуатации полимерных изделий в ряде случаев более чем в два раза. Однако, их применение ограничено сравнительно не высокими температурами (обычно не выше 125 °С). При более высоких температурах (выше 170 °С) органические ингибиторы сами начинают окисляться с образованием активных радикалов типа $\text{HO}_2\cdot$, инициирующих новые акты термоокисления молекул. В связи с этим, актуальным является поиск новых способов защиты полимеров от термоокислительного старения и термодеструкции при высоких температурах, близких к температурному пределу работоспособности полимеров. Такие режимы эксплуатации характерны для ряда полимерных изделий и покрытий.

Одним из эффективных способов защиты полимеров от старения в экстремальных условиях является использование высокодисперсных частиц металлов, являющихся акцепторами кислорода и способными взаимодействовать с активными радикалами. Такие способы применяются для кремнийорганических полимеров, термопластов и реактопластов. В резинах же наличие частиц металлов приводит при не высоких температурах к ускорению термоокислительного старения. В связи с этим актуальной является разработка методов и условий получения и применения высокодисперсных частиц металлов для защиты эластомерных материалов от высокотемпературного старения.

Цель работы. Выявление закономерностей синтеза высокодисперсных частиц металлов в эластомерных матрицах, модификации эластомерных матриц высокодисперсными частицами металлов, изучение влияния частиц металлов на термическую устойчивость полимерной матрицы, используемой для получения термостойких резин.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

- исследование особенностей образования высокодисперсных частиц металлов в полимерных матрицах при термоллизе металлоорганических прекурсоров;
- исследование влияния высокодисперсных частиц металлов на термическую устойчивость эластомерной матрицы и композитов на ее основе;

Автор выражает искреннюю благодарность за участие в постановке задачи и помощь в обсуждении результатов работы д.т.н., профессору В.Ф. Каблову и к.т.н., доценту И.П. Петрюку.

- оценка комплекса свойств эластомерных композиций, модифицированных высокодисперсными частицами металлов переменной валентности и разработка рекомендаций по их практическому применению.

Научная новизна. Впервые предложено синтезировать высокодисперсные частицы металлов переменной валентности непосредственно в матрице эластомера при высоких сдвиговых деформациях, что обеспечивает улучшение диспергирования полученных частиц в эластомере и повышение его устойчивости к высокотемпературному воздействию.

Практическая значимость. Полученные результаты могут быть использованы при разработке рецептур эластичных материалов на основе каучуков общего и специального назначения, синтетических и смесевых термоэластопластов и применены для производства уплотнительной техники и изделий, предназначенных для высокотемпературной эксплуатации. Разработаны эластомерные композиции на основе модифицированного этиленпропиленового каучука, которые по коэффициентам устойчивости к старению превосходят базовые серийные составы в 1,3-1,7 раза, в зависимости от типа металла и содержания наполнителя.

Личный вклад автора заключается в непосредственном участии при получении экспериментальных результатов, обобщении и анализе полученных данных, представлении результатов работы и в подготовке публикаций.

Достоверность полученных результатов при решении поставленных задач обеспечивается применением современных методов, проведенных в сертифицированных лабораториях и на поверенных приборах. Статистическая обработка численных значений проводилась согласно действующим стандартам.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались и обсуждались на ежегодных научных сессиях ВолгГТУ в 2007-2014 гг.; на Всероссийских и международных конференциях: «Перспективные полимерные композиционные материалы. Альтернативные технологии. Переработка. Применение. Экология» (г. Энгельс, 2007 г.); «Новые перспективные материалы и технологии их получения» (г. Волгоград, 2007 г.); четвертой и девятой Санкт-Петербургской конференции молодых ученых «Современные проблемы науки о полимерах» (г. Санкт-Петербург, 2008 и 2013 гг.); XII международной научно-технической конференции «Наукоёмкие химические технологии» (г. Волгоград, 2008 г.); VII международной Российско-Казахстанско-Японской научной конференции «Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов» (г. Волгоград, 2009 г.).

Публикации результатов. По результатам работы опубликовано 32 научных работы, из них 10 статей, в том числе 8 в журналах, рекомендованных ВАК, получено 2 патента РФ, 20 тезисов докладов международных и всероссийских научных конференций. По базе данных Рос-

сийского индекса научного цитирования (РИНЦ) автор имеет 16 публикаций; в наукометрической базе данных Scopus зарегистрировано 3 публикации.

Работа выполнена при финансовой поддержке со стороны Минобрнауки России в рамках базовой части (госзадание №2014/16, проект №1949) и соглашения 14.В37.21.0798.

Структура и объем работы. Диссертационная работа изложена на 140 страницах печатного текста, включает 37 таблиц, 71 рисунок и состоит из введения, четырех глав, выводов, списка литературы из 157 наименований.

Во введении дано обоснование актуальности темы, сформулированы цель и задачи исследования, научная новизна и практическая значимость работы.

Первая глава посвящена обзору литературных источников, который включает четыре раздела: первый – анализ методов получения полимерных металлсодержащих нанокомпозитов; второй – анализ процессов, протекающих в полимерах, модифицированных наночастицами металлов; третий – анализ влияния частиц металлов на свойства полимерных композитов; четвертый раздел посвящен перспективам практического применения высокодисперсных частиц металлов в резинах на основе этиленпропиленового каучука.

Во второй главе («Объекты и методы исследований») обоснован выбор объектов исследования, методов и методик экспериментов, даны характеристики используемых в работе веществ, методики получения композиций, методы исследования структуры и свойств полученных полимерных материалов.

В третьей и четвертой главах («Обсуждение экспериментальных результатов») изложены основные результаты работы и проведено их обсуждение. Показано исследование термостойкости этиленпропиленового каучука, модифицированного высокодисперсными частицами металлов и изучение поведения эластомерных композитов, модифицированных металлами переменной валентности при высокотемпературном воздействии.

Благодарности. Автор выражает благодарность сотрудникам «Центра коллективного пользования» ВолгГТУ и сотрудникам кафедры «Химия и технология переработки эластомеров» ВолгГТУ за содействие в проведении экспериментов, а также всем соавторам публикаций.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1 Объекты и методы исследований

В качестве объекта исследования использован этиленпропилендиеновый каучук СКЭПТ-40, содержащий в качестве диенового сополимера дициклопентадиен (ДЦПД) (ТУ 2294-022-05766801-2002), и резиновые смеси на его основе. Для вулканизации резин выбраны серная и пероксидная вулканизирующие системы. В исследованиях использовались наполнители: техниче-

ский углерод печной из жидкого сырья П234, П324 (ГОСТ 7885-77); минеральные наполнители – аэросил А-300, А-175 (ГОСТ 19729-74) и коллоидная кремнекислота БС-100, БС-120 (ГОСТ 18307-78). В качестве сред для синтеза металлических частиц использовались: вазелин (ГОСТ Р 70.183.44); глицерин (ГОСТ 6259-75); этиленгликоль (ГОСТ 10164-75).

Для модификации эластомерной матрицы частицами металлов переменной валентности использованы: формиат никеля (ТУ 6-09-02-478-88); формиат свинца (ТУ 6-09-4583-55); формиат меди (ТУ 6-09-4384-77); формиат кобальта (ТУ 6-09-08-1634-82); ацетат висмута (импорт). Представлены основные свойства используемых веществ. Выбор указанных солей обусловлен тем, что температуры их разложения ниже температуры начала разложения каучука, а при синтезе образуются легколетучие продукты (H_2O , CO_2 , H_3CCOOH), легко удаляемые из матрицы каучука.

Кроме того, в этой главе приведены методики синтеза высокодисперсных частиц металлов, модификации каучука и приготовления полимерных композиций. Предложены различные методики синтеза высокодисперсных частиц металлов и модификации эластомерной матрицы: получение частиц металлов в растворе этиленпропиленового каучука (ЭПК) в вазелине; получение высокодисперсных частиц металлов в смеси глицерина с этиленгликолем; синтез металлосодержащих высокодисперсных частиц в матрице эластомера; синтез металлосодержащих высокодисперсных частиц в матрице эластомера при высоких сдвиговых деформациях каучука; модификация поверхности наполнителей.

В соответствии с поставленными в работе задачами используемые методики охватывали исследование свойств исходных прекурсоров, изучение процесса синтеза и структуры получаемых композитов, а также оценку комплекса свойств материалов. Исследование поведения материалов при повышенных температурах проводилось методом дифференциально-термического анализа на дериватографе типа Паулик-Паулик-Эрдей и дифференциально-сканирующего (ДСК) анализа на DSC Netzsch Phoenix 204 F1. Исследование фазового состава синтезированных образцов осуществлялось с помощью рентгеноструктурного анализа (РСА) на аппарате ДРОН-3,0 и микрорентгеноспектрального анализа (Versa 3D DualBeam). Определение размера частиц и исследование их строения в полимерной матрице производилось при помощи растрового электронного микроскопа Versa 3D DualBeam. Исследование поверхности наполнителей производилось с помощью сканирующего зондового микроскопа Solver P47-PRO. ИК-спектры модифицированного каучука снимались на ИК-Фурье спектрометре Nicolet 6700. Проводилось испытание резин на стойкость к высокотемпературному старению в условиях ограниченного доступа кислорода воздуха при 250 °С и старению образцов в воздушной среде при 150 °С. Определение физико-механических показателей исследуемых эластомерных композиций проводилось в соответствии с действующим ГОСТ.

2 Влияние высокодисперсных частиц металлов переменной валентности на термостойкость этиленпропиленового каучука

Применение при высокотемпературном старении (выше 200 °С) в этиленпропиленовых каучуках традиционных противостарителей затруднено по следующим причинам: во-первых, они могут подавлять перекисную вулканизацию, во-вторых, при повышенных температурах обычные ингибиторы окисляются с образованием активных радикалов. Одним из способов защиты полимеров от старения в экстремальных условиях является использование высокодисперсных частиц металлов, являющихся акцепторами кислорода и способных взаимодействовать с активными радикалами. Поэтому введение в резины на основе ЭПК высокодисперсных частиц металлов переменной валентности позволяет предполагать возможность повышения термической устойчивости эластомера и композитов на его основе.

Методология создания новых термостойких полимерных композиций на основе эластомеров, модифицированных высокодисперсными частицами металлов, в первую очередь требует сведений о потенциальной возможности образования высокодисперсных частиц металлов и их влиянии на термическую устойчивость эластомерной матрицы. В этой связи были рассмотрены вопросы, касающиеся особенностей синтеза частиц металлов переменной валентности в эластомерных матрицах, их влиянии на термостойкость эластомера, а также исследование термостойкости композиций, содержащих наполнители, поверхность которых модифицирована металлами переменной валентности.

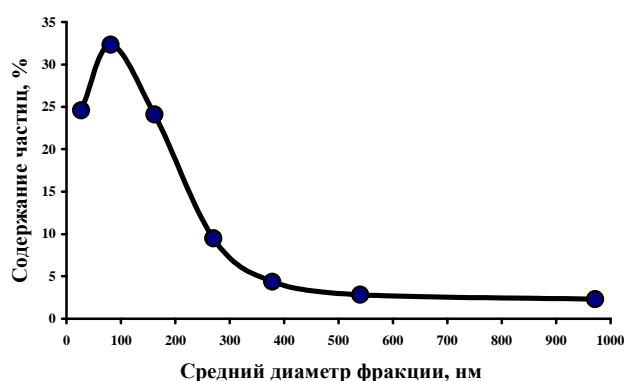
2.1 Особенности синтеза высокодисперсных частиц металлов переменной валентности в эластомерных матрицах

Особенностью выбранного метода высокоскоростного термического разложения металлсодержащих соединений с образованием свободного металла переменной валентности является разложение прекурсоров в матрице не вулканизированного каучука путем прогрева смеси каучука с прекурсором при температуре выше температуры разложения прекурсора, но ниже температуры начала пиролиза каучука. Так как время прогрева образцов составляет всего несколько минут, то в каучуке не успевают развиваться термоокислительные процессы. Этот метод обеспечивает достаточно высокую дисперсность, равномерное распределение частиц по объему стабилизирующей матрицы. Высокодисперсные частицы никеля, меди, свинца, кобальта получали путем разложения их формиатов, а висмута – разложением его ацетата.

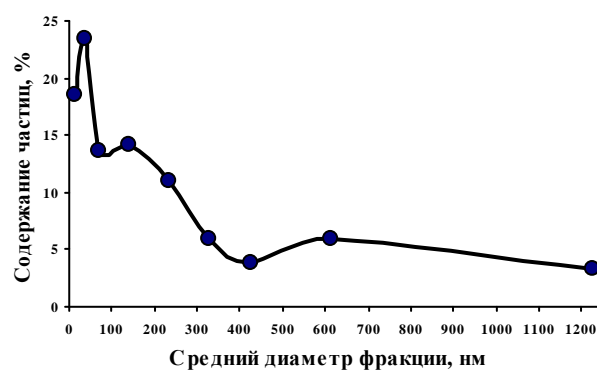
На первоначальном этапе исследований проводился термический анализ выбранных прекурсоров и определены температурные интервалы основных стадий процесса разложения в связи с тем, что согласно литературным данным температуры их разложения находятся в широких пределах.

Синтезированные в матрице эластомера высокодисперсные металлосодержащие частицы исследовались рентгеноструктурным анализом, который подтвердил образование в полимерных образцах свободной меди, никеля, свинца и висмута.

Определение размера частиц и исследование их строения осуществлялось при помощи растрового электронного микроскопа. Полученные частицы никеля имеют сферическую или близкую к сферической форму и их распределение по размерам является достаточно широким, особенно, для образцов с большей концентрацией никеля (рисунок 1). Средний диаметр частиц $D_{СКЭПТ+0,5\%Ni} = 151$ нм и $D_{СКЭПТ+5\%Ni} = 179$ нм.



а) СКЭПТ+Ni 0,5 масс.%



б) СКЭПТ+Ni 5 масс.%

Рисунок 1 – Кривые распределения частиц никеля, синтезированных в СКЭПТ, по размерам

На рисунке 2 представлены результаты РСА, которые позволяют выявить полноту разложения прекурсора с образованием высокодисперсных металлосодержащих частиц меди в матрице эластомера при высоких сдвиговых деформациях каучука. При модифицировании каучука при температуре 190 °С в композите наблюдаются отражения от плоскостей кристаллической решетки металла, расстояния между которыми $d_{hkl} = 2,08; 1,798; 1,27; 1,083$ и $1,038$ Å, что соответствует по картотеке ASTM ряду d_{hkl} меди. При проведении модификации при $T < 190$ °С в композитах наблюдаются отражения от плоскостей кристаллической решетки не соответствующие отражениям, характерным для меди.

Как видно из представленных данных, не смотря на то, что в ходе модификации композиция приобретала цвет, характерный для частиц меди, рентгеноструктурный анализ показал, что при $T = 160 - 180$ °С не происходит полного разложения прекурсора. Отражения модифицированной композиции не соответствуют отражениям, характерным для Cu, следовательно, можно предположить, что это промежуточные продукты реакции.

При $T = 190$ °С происходит полное разложение прекурсора в свободную Cu, о чем свидетельствуют данные рентгеноструктурного анализа. При этом линии откликов очень широкие, что свидетельствует об очень высоком уровне структурных искажений кристаллической решетки частиц меди и о большой степени дисперсности.

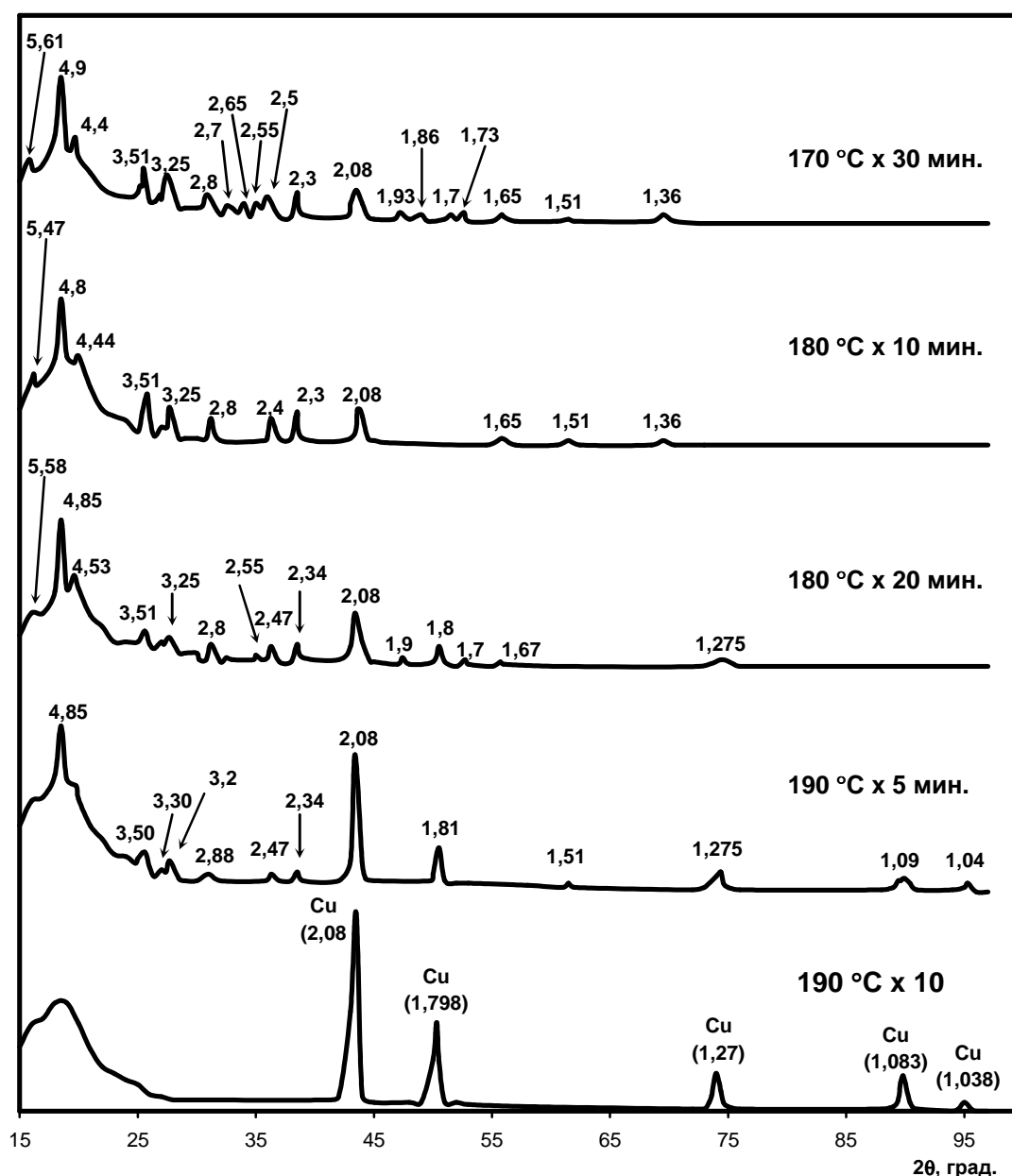
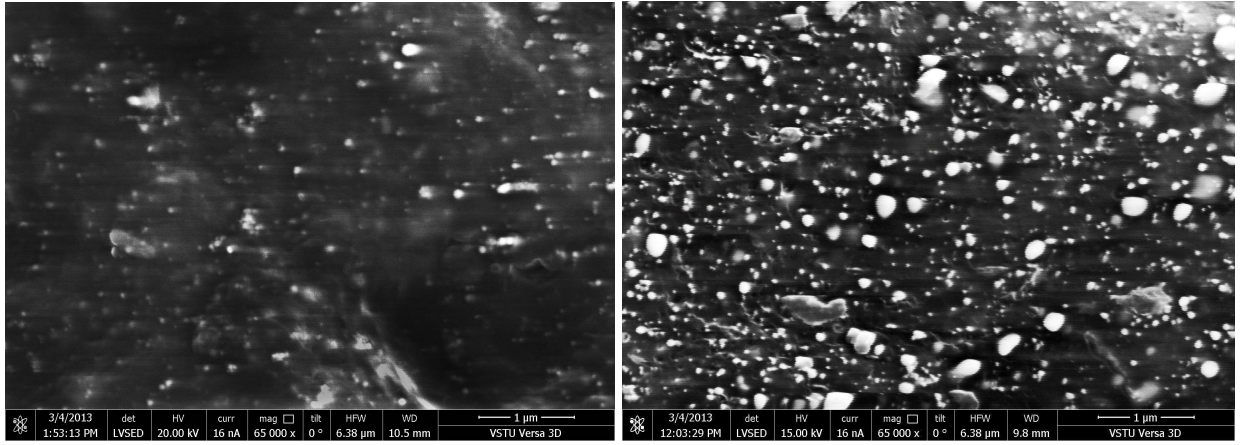


Рисунок 2 – Дифрактограммы модифицированного каучука СКЭПТ–40 при различных температурных и временных значениях

Анализ состава медьсодержащих образцов (синтезированных при 190 °С в течение 10 минут) проводился также микрорентгеноспектральным анализом, результаты которого подтвердили образование меди в образцах, как и РСА.

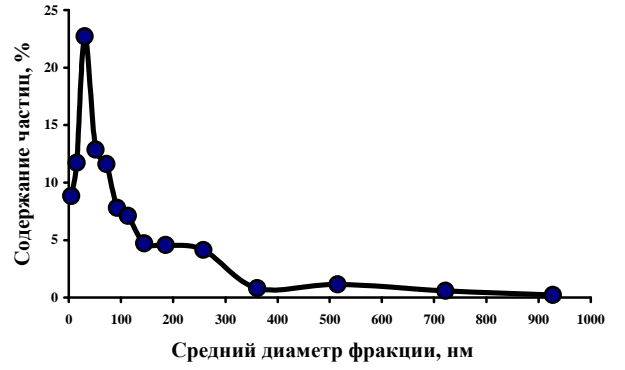
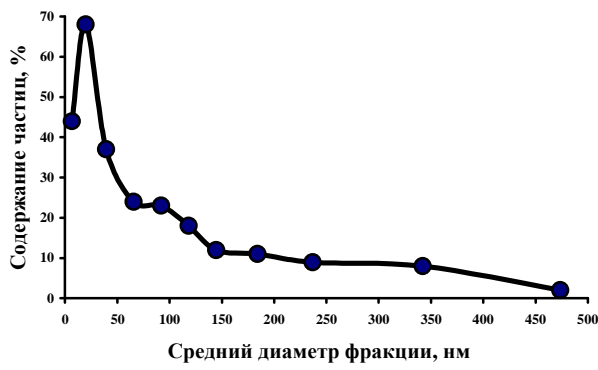
Определение размера частиц и исследование их строения осуществлялось с помощью растрового электронного микроскопа. На рисунке 3 в качестве примера приведены микрофотографии образцов ЭПК с концентрацией частиц меди 2,9 и 17,5 % масс. Как видно из рисунков, на темном фоне полимерной матрицы присутствуют светлые области, соответствующие металлсодержащим наночастицам, по форме сферическим или близким к сферическим. Распределение частиц по размерам достаточно широкое (рисунок 4). Средний диаметр частиц $D_{\text{СКЭПТ}+2,9\% \text{Cu}} = 72 \text{ нм}$ и $D_{\text{СКЭПТ}+17,5\% \text{Cu}} = 80 \text{ нм}$.



а) СКЭПТ+Cu 2,9 масс.%

б) СКЭПТ+Cu 17,5 масс.%

Рисунок 3 – СЭМ-изображения частиц меди, синтезированных в СКЭПТ



а) СКЭПТ+Cu 2,9 масс.%

б) СКЭПТ+Cu 17,5 масс.%

Рисунок 4 – Кривые распределения частиц меди, синтезированных в СКЭПТ, по размерам

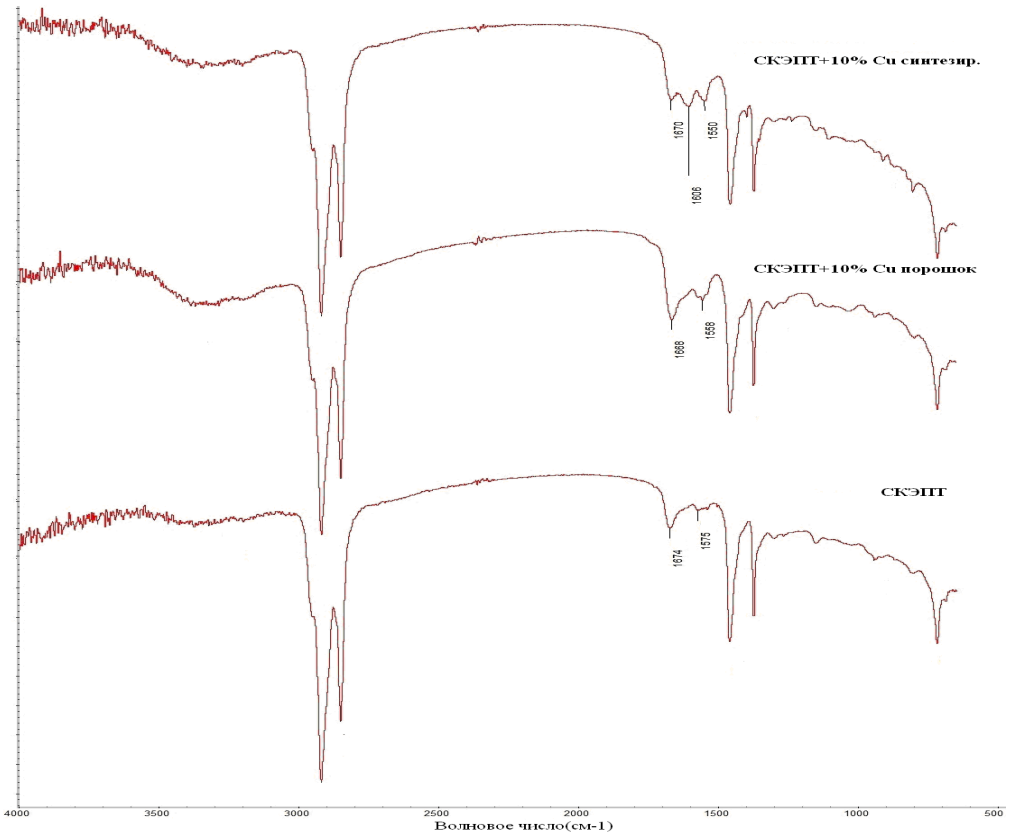


Рисунок 5 – ИК-Фурье спектры ЭПК с частицами порошкообразной и синтезированной в матрице каучука меди

Данные ИК-спектроскопии (рисунок 5) указывают на наличие в структуре металлэластомерного композита группы $M(C=C)$ (1606 см^{-1}). Видно, что характерная для этой группы полоса поглощения возникает только при синтезе меди непосредственно в эластомере, и отсутствует при механическом введении частиц меди на вальцах. Таким образом, можно утверждать, что при высокотемпературном синтезе высокодисперсных частиц металлов в эластомерной матрице ЭПК образуются хемосорбционные связи между макромолекулами каучука и поверхностью частиц металла.

Исследовалась возможность модификации высокодисперсными частицами меди и никеля других марок каучуков предложенным способом: изопренового, бутадиенового, бутадиенстирольного, бутилкаучука, бутадиен-нитрильного каучуков.

Таким образом, в ходе проведенных исследований показано, что наиболее эффективным способом синтеза высокодисперсных частиц металлов непосредственно в эластомерных матрицах является высокотемпературный термолиз прекурсоров при высоких сдвиговых деформациях каучука. При этом при синтезе металлсодержащих высокодисперсных частиц непосредственно в эластомере образуются хемосорбционные связи между макромолекулами каучука и поверхностью образовавшихся частиц металла. Установлено, что увеличение концентрации прекурсора приводит к увеличению размеров частиц и увеличению их полидисперсности.

2.2 Влияние высокодисперсных частиц металлов переменной валентности на термостойкость эластомерной матрицы

Все полученные в работе металлы (никель, медь, свинец, висмут) в той или иной степени повышают термическую устойчивость полимерной матрицы этиленпропиленового каучука. В таблице 1 представлены температуры 5 % (T_5) и 10 % (T_{10}) потери массы исследуемых композитов. Видно, что температура начала деструкции модифицированного каучука повышается до 35° в зависимости от метода получения, содержания металла и его природы. Хорошо прослеживается более высокая эффективность частиц металлов синтезированных в полимерной матрице, по сравнению с частицами введенными на вальцах.

Проведенные исследования показали возрастание эффективной энергии активации процесса термодеструкции исследуемых металлэластомерных композитов с 70,8 до 172,3 кДж/моль, что вероятно связано с увеличением термостойкости эластомерного материала.

Повышение термической устойчивости объясняется возникновением в системе высокодисперсных химически активных частиц металла, образующихся в эластомерной матрице в результате термического разложения прекурсора. Предположительно, за счет возникновения активных центров на поверхности частиц металла в момент их образования, возникают хемосорбционные связи между поверхностью частиц и макромолекулами полимера.

Таблица 1 – Температура 5 % (T₅) и 10 % (T₁₀) потери массы исследуемых композитов

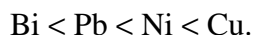
Тип металлических частиц	Способ модификации	Дозировка, % масс.	T ₅ , °C	T ₁₀ , °C
Не модифицированный полимер		–	340	360
Cu	В матрице эластомера	0,5	350	377
		5,0	369	380
		20,0	336	366
	На вальцах	0,5	375	388
		5,0	350	365
		20,0	335	350
Ni	В матрице эластомера	0,5	352	369
		5,0	365	381
		20,0	343	364
	На вальцах	0,5	336	351
		5	351	368
		20	350	376
Pb	В матрице эластомера	0,5	358	364
		5,0	356	373
		20,0	377	386
	На вальцах	0,5	342	360
		5	345	365
		20	321	356
Bi	В матрице эластомера	0,5	360	381
		5,0	341	370
		20,0	320	361
	На вальцах	0,5	355	381
		5	340	355
		20	350	373

Высокотемпературная термоокислительная деструкция полиолефинов обусловлена с одной стороны разрывом химических связей основной цепи макромолекул и образованием макрорадикалов R·, а с другой – образованием радикалов RO₂·, как продуктов распада гидропероксидов, образующихся в результате окисления макромолекул полимера. Стабилизирующий эффект частиц металлов вероятно связан с двумя процессами: связывание кислорода частицами металлов переменной валентности и ингибирование процессов образования и распада гидропероксидов. Частицы металлов могут быть активными акцепторами радикалов, инициирующих термическую деструкцию. Известны реакции Pb, Zn, Bi и других металлов переменной валентности с алкильными радикалами, приводящими к образованию металлоорганических соединений, например*:

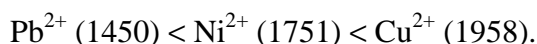


* Гладышев, Г. П. Стабилизация термостойких полимеров / Г. П. Гладышев, Ю. А. Ершов, О. А. Шустова. – Москва : Химия, 1979. – 272 с.

Обобщая данные, приведенные в таблице 1, можно сделать вывод, что по влиянию на термостойкость полимерной матрицы к высокотемпературной деструкции исследуемые металлы можно расположить по возрастанию в ряд:



Зависимость эффективности полученных высокодисперсных частиц в процессах стабилизации термодеструкции коррелирует с энергией ионизации соответствующих металлов, (кДж/моль):



Чем выше энергия ионизации металлов, тем прочнее хемосорбционные связи между поверхностью частиц на его основе и макромолекулами каучука и тем выше термостойкость металлэластомерного композита.

Таким образом, в ходе проведенных исследований, показан стабилизирующий эффект высокодисперсных частиц меди, никеля, свинца и висмута при термической деструкции эластомерных материалов на основе сополимеров этилена и пропилена, который объясняется образованием хемосорбционных связей между высокодисперсными частицами металла и макромолекулами полимера.

2.3 Влияние наполнителей, содержащих частицы металлов переменной валентности, на термостойкость эластомерной матрицы

Одним из путей введения высокодисперсных частиц металлов в эластомерные композиции является внесение их на поверхности частиц наполнителей. Нами исследовалось влияние наполнителей (технического углерода и коллоидной кремнекислоты), содержащих металлы переменной валентности, на термостойкость эластомерного композита. На рисунке 6 приведены результаты микрорентгеноспектрального анализа наполнителя после нанесения частиц меди.

Из представленных данных видно, что в наполнителе после синтеза образовались металлсодержащие частицы, при этом содержание меди зависит от типа наполнителя (таблица 2).

Таблица 2 – Содержание металлов в наполнителях

Наполнитель	Содержание, % (масс.)		
	Cu	Ni	Co
БС-120	13,6	1,6	3,2
А-175	14,0	1,6	4,0
ТУ П-324	2,0	0,2	1,1

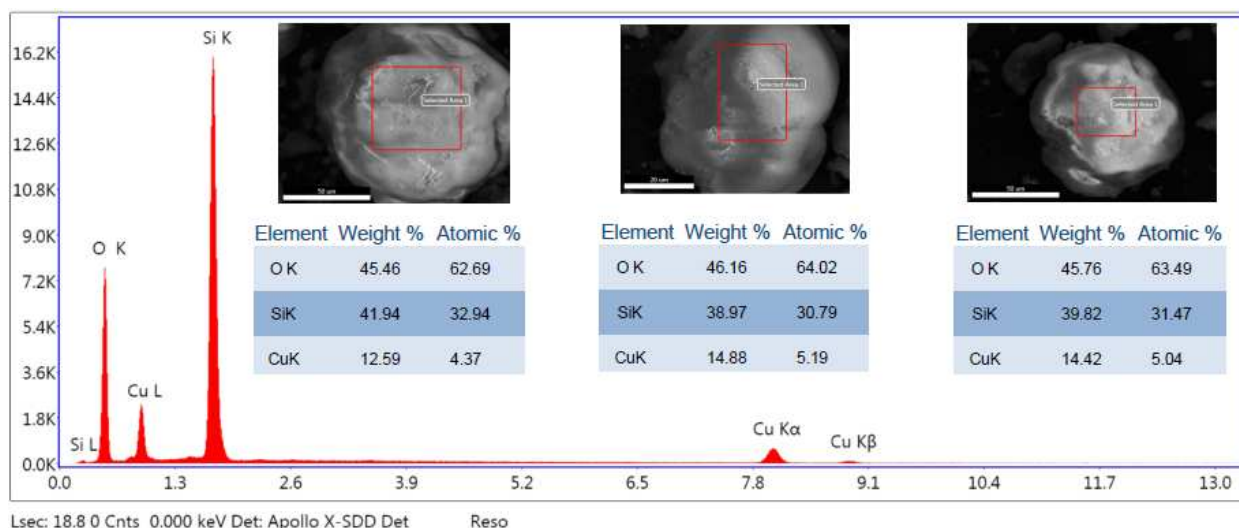


Рисунок 6 – Микрорентгеноспектральный анализ различных участков образцов аэросила А-175 с частицами меди

Необходимо отметить, что в зависимости от типа «подложки» (частиц наполнителя) образовались высокодисперсные частицы меди различной формы (рисунок 7). Так, в случае белой сажи образовались частицы меди кубической формы; в аэросиле – преимущественно в форме октаэдров; в техническом углероде – шарообразные частицы, собранные в агломераты различных размеров.

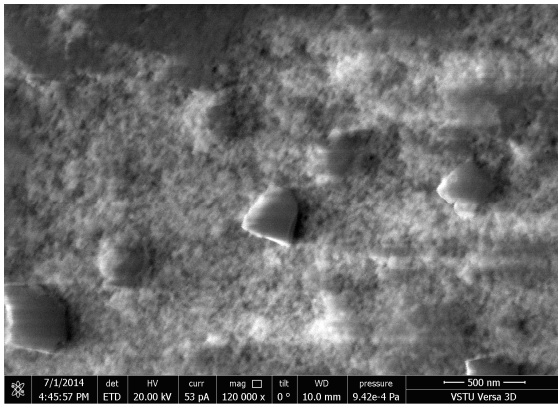
В таблице 2 представлены результаты микрорентгеноспектрального анализа различных наполнителей, содержащих высокодисперсные частицы меди, никеля и кобальта. Как видно из данных таблицы, содержание металлов переменной валентности в наполнителях варьируется в широких пределах и зависит от типа наполнителя и природы металлических частиц.

На рисунке 7 приведены микрофотографии частиц металлов, полученных на различных «подложках» (частицах наполнителя).

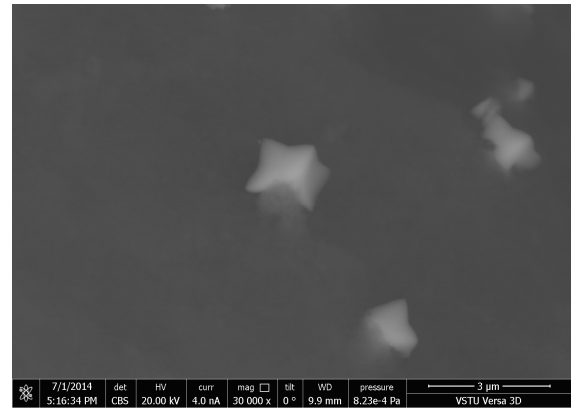
Таким образом, можно говорить о модифицировании наполнителей высокодисперсными частицами исследуемых металлов.

На рисунке 8, в качестве примера, представлены результаты исследования влияния наполнителей (ТУ П234 и аэросила А-300), содержащих частицы никеля, меди и свинца на термостойкость матрицы этиленпропиленового каучука.

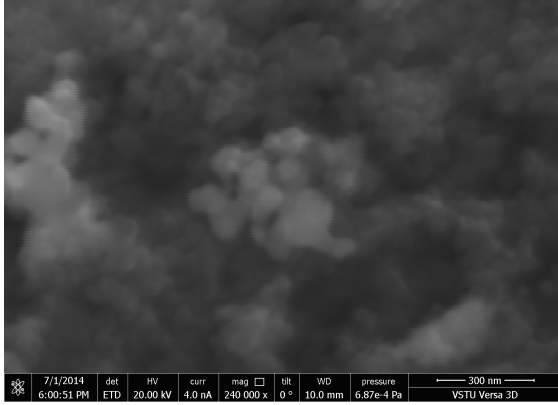
Проведенные исследования показали, что введение в каучук наполнителей, содержащих высокодисперсные частицы металлов переменной валентности, позволяет повысить термическую устойчивость эластомерных композитов до 30°. Эффект зависит от типа наполнителя и природы металлических частиц.



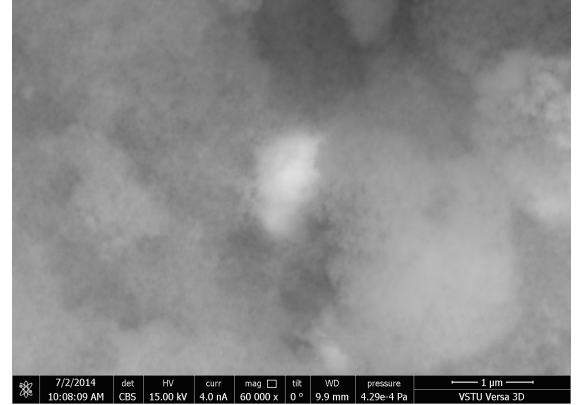
а) БС-120+Cu



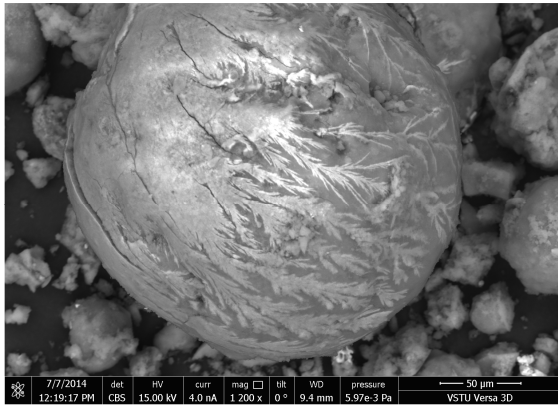
б) А-175+ Cu



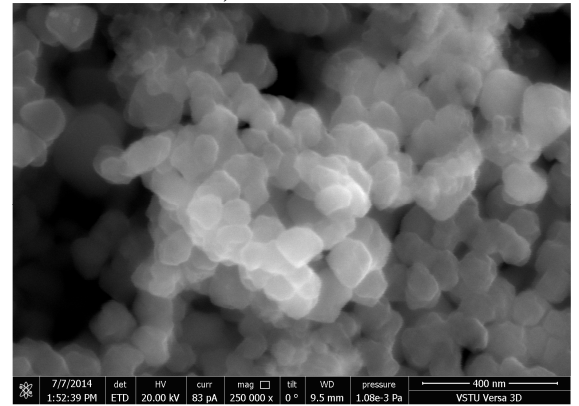
в) П-324+ Cu



г) А-175+Ni



д) БС-120+Co



е) П-324+Co

Рисунок 7 – СЭМ-изображения частиц меди, никеля и кобальта, полученные на разных «подложках»

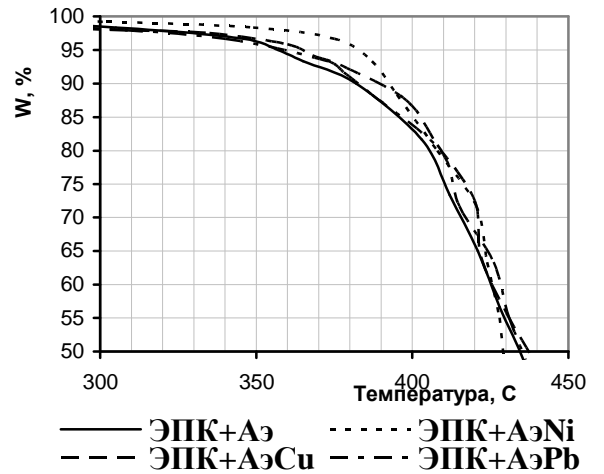
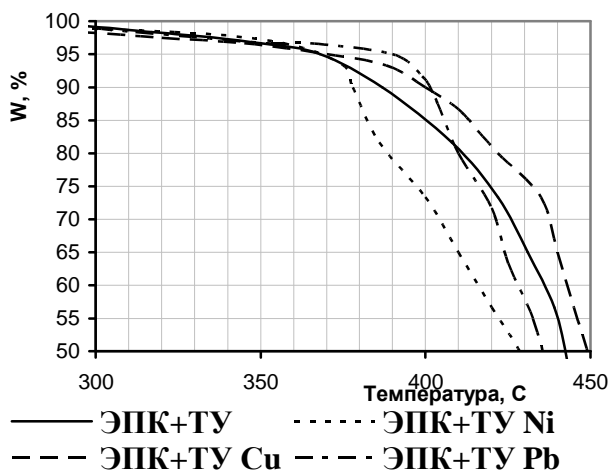


Рисунок 8 – Термический анализ композитов с модифицированными наполнителями

3 Особенности поведения эластомерных композитов, модифицированных металлами переменной валентности при высокотемпературном воздействии

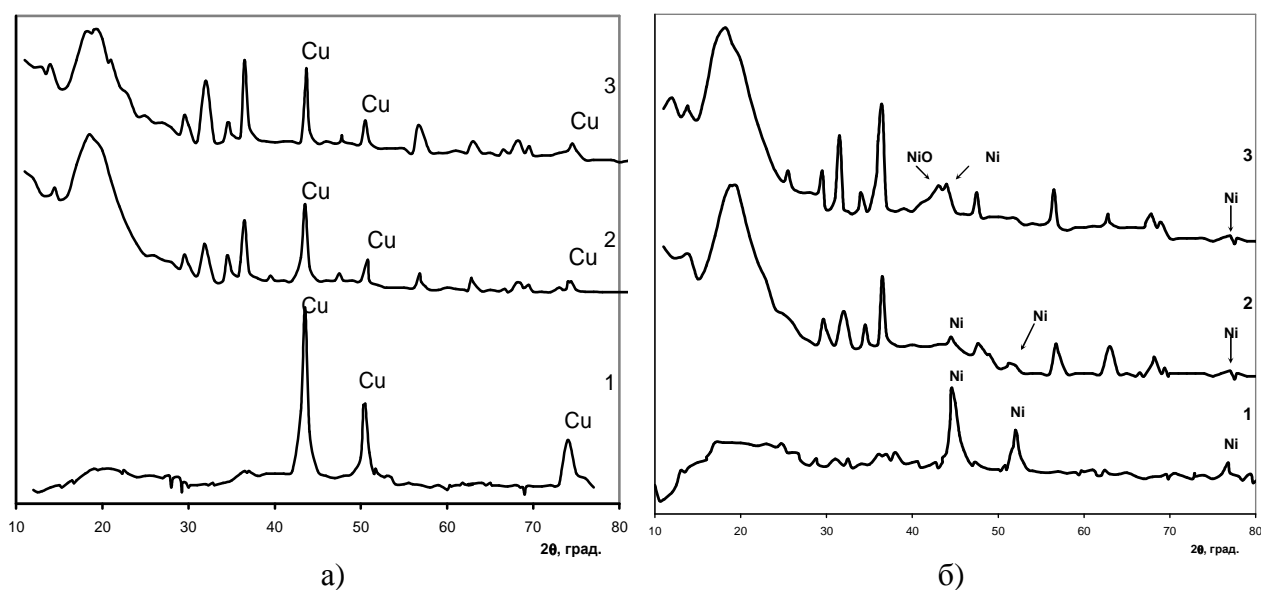
Как было показано в разделе 2, модифицирование ЭПК высокодисперсными частицами металлов переменной валентности позволяет повысить термическую устойчивость полимерной матрицы. Поэтому можно предположить, что на базе таких модифицированных матриц могут быть получены материалы с повышенной термостойкостью.

3.1 Исследование влияния рецептурных факторов на термостойкость резин на основе модифицированного этиленпропиленового каучука

На данном этапе исследовалась возможность получения эластомерных композиций на основе этиленпропиленового каучука, модифицированного высокодисперсными частицами меди и никеля.

На рисунке 9 представлены результаты рентгеноструктурного анализа модифицированных вулканизатов. Как видно из представленных данных, частицы меди и никеля, полученные в эластомерной матрице, сохраняются на всех стадиях переработки резиновой смеси. Однако, частицы никеля претерпевают частичное окисление на стадии получения вулканизата.

Как показали проведенные исследования, высокодисперсные частицы металлов меди и никеля наиболее эффективны в составах резин, эксплуатирующихся при высокотемпературном воздействии в условиях ограниченного доступа кислорода воздуха (ОДКВ). При этом, ненаполненные вулканизаты на основе модифицированного ЭПК превосходят базовый состав при старении в условиях ОДКВ в 1,8-2,4 раза по коэффициенту старения по прочности (K_p) и в 1,3-1,7 раза по коэффициенту старения по относительному удлинению при разрыве (K_ϵ). Анализ дан-



1 – каучук, модифицированный частицами металла;
 2 – резиновая смесь на основе модифицированного каучука;
 3 – вулканизат на основе модифицированного каучука (пероксидная вулканизирующая система).
 Рисунок 9 – Дифрактограммы композитов, модифицированных частицами меди (а) и никеля (б)

ных показывает, что высокодисперсные частицы меди являются более эффективным модификатором, чем частицы никеля.

На рисунке 10, представлены результаты изучения теплового старения в условиях ОДКВ ненаполненных пероксидных и серных вулканизатов на основе модифицированного ЭПК.

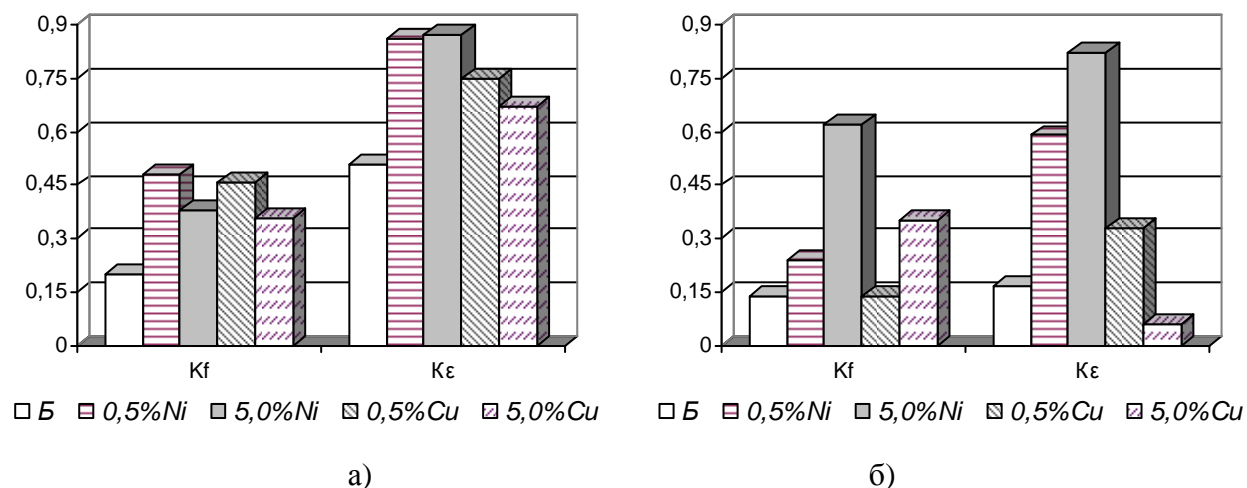


Рисунок 10 – Влияния модификации на коэффициенты старения по условной прочности (K_f) и относительному удлинению (K_ϵ) ненаполненных пероксидных (а) и серных (б) вулканизатов (Б – базовый состав)

Наполнители являются важнейшими ингредиентами, применяемыми в производстве эластомерных материалов. Поэтому на следующем этапе исследований изучалось влияние наполнителей различной природы на термостойкость композитов на основе этиленпропиленового каучука, модифицированного высокодисперсными частицами меди и никеля.

На основе анализа данных, полученных на ненаполненных вулканизатах, для проведения дальнейших исследований была выбрана пероксидная вулканизирующая система.

На рисунке 11, в качестве примера, представлена зависимость коэффициентов старения композитов от типа наполнителя и содержания высокодисперсных частиц меди и никеля в модифицированном каучуке. Анализируя все полученные данные можно сделать вывод, что наиболее эффективны в качестве стабилизирующей добавки частицы меди и никеля в композициях, наполненных техническим углеродом П-324 и коллоидной кремнекислотой (БС-100, БС-120). При этом, вулканизаты на основе модифицированного ЭПК превосходят базовый состав при старении в условиях ОДКВ в 1,6-6,1 раза по коэффициенту старения по условной прочности и в 1,5-2,7 раза по коэффициенту старения по относительному удлинению при разрыве в зависимости от наполнителя.

Неэффективность модификации для резин, наполненных аэросилом, может быть объяснена низким значением рН поверхности этого типа наполнителей по сравнению с коллоидной кремнекислотой марок БС и техническим углеродом печного производства. По-видимому рН поверхности наполнителей влияет не только на механизм вулканизации, что хорошо известно

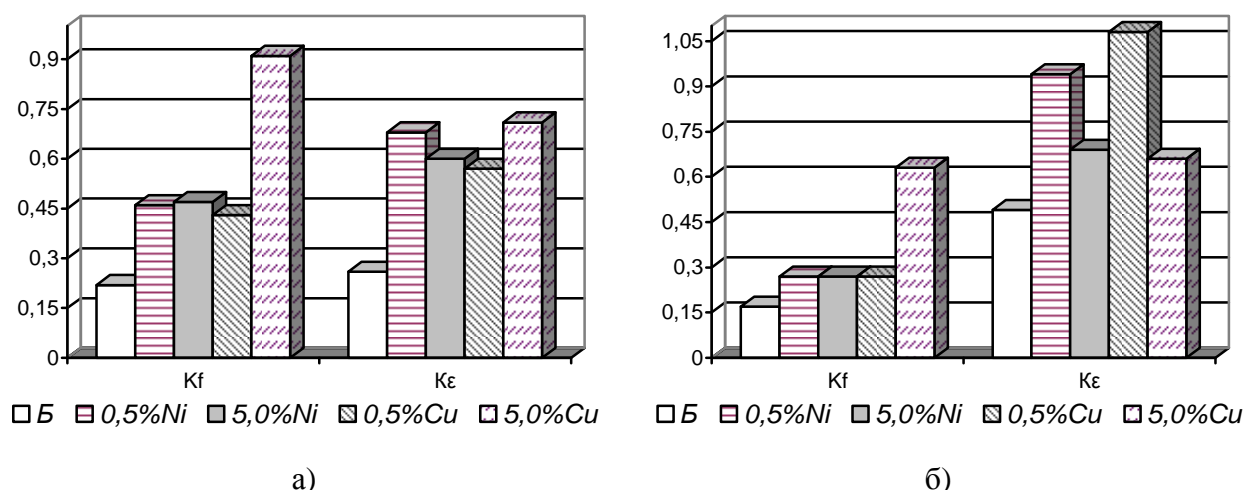


Рисунок 11 – Влияния модификации на коэффициенты старения по условной прочности (K_f) и относительному удлинению (K_ϵ) на вулканизаты наполненные коллоидной кремнекислотой БС-120 (а) и техническим углеродом П-324 (б)

на практике, но и на механизм ингибирования процессов старения высокодисперсными частицами металлов переменной валентности, так как кислота может реагировать с металлами, окисляя их с образованием оксидной пленки на поверхности металлических высокодисперсных частиц, тем самым, дезактивируя их.

Таким образом, в ходе проведенных исследований показано, что модификация эластомерных матриц высокодисперсными частицами металлов переменной валентности наиболее эффективна в рецептурах резин, предназначенных для работы в условиях экстремального высокотемпературного воздействия.

3.2 Исследование влияния наполнителей, содержащих частицы металлов переменной валентности, на термостойкость резин на основе ЭПК

На данном этапе исследовалась возможность получения резин на основе ЭПК марки СКЭПТ-40, включающего наполнители, поверхность которых содержит высокодисперсные частицы меди, кобальта и никеля.

Исследовали вулканизаты, с наполнителями БС-100, БС-120, аэросилом А-300, А-175 и ТУ П324, содержащими частицы металлов переменной валентности. В качестве примера, на рисунке 12 представлена зависимость коэффициентов старения композитов с коллоидной кремнекислотой БС-120 и БС-100, содержащей частицы никеля, меди и кобальта.

Как видно из представленных данных наполнители, содержащие на поверхности высокодисперсные частицы металлов переменной валентности, повышают стойкость композиций к высокотемпературному старению по сравнению с базовыми составами. Эффективность модификации зависит от типа наполнителя и вулканизирующей системы.

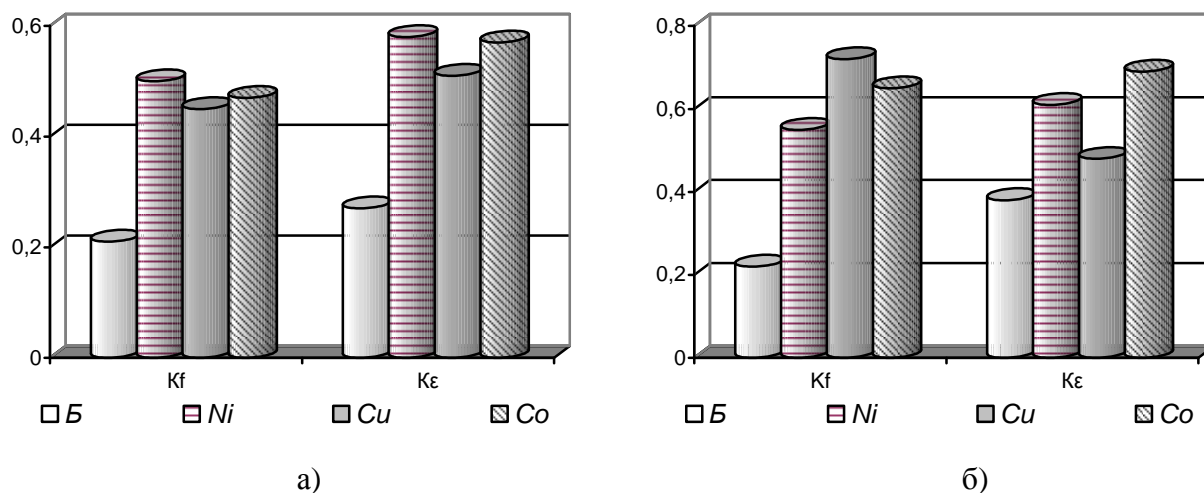


Рисунок 12 – Влияния модификации наполнителя на коэффициенты старения по условной прочности (K_f) и относительному удлинению (K_ϵ) резин с пероксидной вулканизирующей системой, содержащих коллоидную кремнекислоту: а) БС-120; б) БС-100

При этом вулканизаты на основе ЭПК, содержащие наполнитель с высокодисперсными частицами металлов, превосходят базовый состав при старении в условиях ограниченного доступа кислорода воздуха (ОДКВ) по коэффициенту старения по условной прочности в 1,8 – 3,3 раза и в 1,3 – 2,0 раза по коэффициенту старения по относительному удлинению при разрыве, в зависимости от типа наполнителя.

Таким образом, использование наполнителей, содержащих металлы переменной валентности, позволяет получать эластомерные композиции с различными вулканизирующими системами, что дает возможность расширить диапазон использования в резинах высокодисперсных частиц металлов переменной валентности, как модифицирующей добавки, повышающей термостойкость материала при высокотемпературной эксплуатации.

3.3 Пути практического применения разработанных материалов

С использованием полученных в работе результатов были разработаны рецептуры термостойких эластомерных композиций для теплозащитных покрытий, свойства которых представлены в таблице 3. В качестве объекта сравнения в таблице 3 представлены данные резиновой смеси 51-2104 на основе каучука СКЭПТ-40, которая используется для изготовления теплозащитных материалов.

По термостойкости и комплексу механических свойств после высокотемпературного старения эластомерные материалы из разработанных композиций превосходят базовые серийные в 1,3–1,7 раза, что позволяет повысить ресурс эксплуатации и время гарантированной работоспособности теплозащитного покрытия. Рецептуры разработанных композиций переданы специализированной организации ВНТК (филиал) ВолгГТУ для проведения испытаний в производстве уплотнителей и изделий, эксплуатирующихся при высоких температурах.

Таблица 3 – Свойства промышленной и разработанных композиций

Показатели	Базовый композит	Предлагаемые композиции						Резиновая смесь 51-2104 (ТУ 38.105 51177-88)
		СКЭПТ+ 0,5%Cu	СКЭПТ+ 0,5%Ni	СКЭПТ+ 5%Ni	БС-120+ Cu	БС-120+ Ni	БС-120+ Co	
f_p , МПа	7,3	7,3	8,8	7,6	6,8	8,0	6,6	9,0
ϵ_p , %	695	710	603	633	760	833	703	420
$\epsilon_{ост}$, %	36	32	20	20	27	29	23	25
H , усл. ед.	45	48	52	55	42	44	42	61
После старения при $T = 250$ °С (ОДКВ), 2 часа								
f_p , МПа	1,6	3,2	4,1	3,6	3,1	4,0	3,1	2,9
ϵ_p , %	265	410	410	378	390	483	404	164
K_f	0,22	0,43	0,46	0,47	0,45	0,50	0,47	0,32
K_ϵ	0,38	0,57	0,68	0,60	0,51	0,58	0,57	0,39

f_p – условная прочность при растяжении; ϵ_p – относительное удлинение; $\epsilon_{ост}$ – остаточное удлинение; H – твердость; K_f – коэффициенты старения по условной прочности; K_ϵ – коэффициенты старения по относительному удлинению.

ВЫВОДЫ

1. Впервые непосредственно в матрице эластомера при высоких сдвиговых деформациях синтезированы высокодисперсные частицы металлов переменной валентности, что обеспечивает улучшение диспергирования высокодисперсных частиц в эластомерной матрице, ее модификацию и повышение термической устойчивости эластомера и композиций на его основе.

2. Изучены закономерности синтеза высокодисперсных частиц металлов непосредственно в эластомерных матрицах, в среде растворителей и высококипящих жидкостей и способа их ввода в резиновые смеси и показано, что наиболее эффективным способом синтеза является использование высокотемпературного термолиза прекурсоров при высоких сдвиговых деформациях каучука. Установлено, что увеличение концентрации прекурсора приводит к увеличению размеров металлсодержащих высокодисперсных частиц и увеличению их полидисперсности.

3. В результате проведенных исследований показано, что при синтезе металлсодержащих высокодисперсных частиц непосредственно в эластомере образуются хемосорбционные связи между макромолекулами каучука и поверхностью высокодисперсных частиц, что приводит к повышению термостойкости металлэластомерного композита. По эффективности влияния на термоустойчивость эластомерной матрицы в условиях высокотемпературного воздействия исследуемые металлы можно расположить по возрастанию в ряд: $Bi < Pb < Ni < Cu$.

4. Выявлено, что модификация эластомерных матриц высокодисперсными частицами металлов переменной валентности наиболее эффективна в рецептурах эластомерных материалов, предназначенных для работы в условиях экстремального высокотемпературного старения (теп-

лозащитные покрытия, уплотнительные элементы бурового и металлургического оборудования).

5. Исследовано влияние наполнителей, содержащих высокодисперсные частицы металлов переменной валентности, на термостойкость резин на основе этиленпропиленового каучука. Использование таких наполнителей позволяет разрабатывать составы эластомерных композиций с различными типами вулканизирующих систем, что позволяет расширить диапазон использования высокодисперсных частиц металлов переменной валентности как модифицирующей добавки, повышающей термостойкость материала при высокотемпературной эксплуатации.

6. Разработаны резины на основе модифицированного этиленпропиленового каучука, которые по термостойкости по коэффициентам старения превосходят базовые серийные композиции в 1,3-1,7 раза и могут быть использованы для производства уплотнителей и изделий, предназначенных для высокотемпературной эксплуатации.

ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ ИЗЛОЖЕНЫ В СЛЕДУЮЩИХ ПУБЛИКАЦИЯХ:

Статьи в рецензируемых научных журналах:

1. Синтез наночастиц меди в матрице этиленпропиленового сополимера / Новаков И.А., Каблов В.Ф., Петрюк И.П., Михайлюк А.Е., Сахарова Н.А. // Журнал прикладной химии. - 2013. - Т. 86, вып. 9. - С. 1480-1485.

2. Модификация эластомерной матрицы частицами металлов переменной валентности для резин, подвергающихся высокотемпературному воздействию / И.А. Новаков, В.Ф. Каблов, И.П. Петрюк, А.Е. Сомова // Каучук и резина. - 2009. - № 1. - С. 5-8.

3. Высокотемпературное старение резин на основе этилен-пропиленового каучука, модифицированного частицами металлов переменной валентности / Новаков И.А., Каблов В.Ф., Петрюк И.П., Михайлюк А.Е. // Каучук и резина. - 2010. - № 5. - С. 13-15.

4. Использование высокодисперсных металлических частиц в эластомерных композициях / Петрюк И.П., Новаков И.А., Каблов В.Ф., Михайлюк А.Е. // Каучук и резина. - 2010. - № 5. - С. 27-32.

5. Влияние ультрадисперсных частиц металлов переменной валентности на термоустойчивость этиленпропиленового сополимера / И.А. Новаков, В.Ф. Каблов, И.П. Петрюк, А.Е. Сомова // Изв. ВолгГТУ. Серия "Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов". Вып. 5: межвуз. сб. науч. ст. / ВолгГТУ. - Волгоград, 2008. - № 1. - С. 154-157.

6. Использование металлических частиц различной дисперсности в эластомерных композитах / Новаков И.А., Каблов В.Ф., Петрюк И.П., Михайлюк А.Е. // Изв. ВолгГТУ. Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов». Вып. 7 : межвуз. сб. науч. ст. / ВолгГТУ. - Волгоград, 2010. - № 2. - С. 90-96.

7. Влияние наполнителей, модифицированных металлами переменной валентности, на высокотемпературное старение резин на основе этиленпропиленового каучука / Новаков И.А., Каблов В.Ф., Петрюк И.П., Михайлюк А.Е., Половинкина О.В. // Изв. ВолгГТУ. Серия "Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов". Вып. 8 : межвуз. сб. науч. ст. / ВолгГТУ. - Волгоград, 2011. - № 2. - С. 102-105.

8. Влияние высокодисперсных частиц меди и никеля на термостойкость эластомерных матриц / Новаков И.А., Каблов В.Ф., Петрюк И.П., Михайлюк А.Е., Сахарова Н.А. // Изв.

ВолгГТУ. Серия "Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов". Вып. 10 : межвуз. сб. науч. ст. / ВолгГТУ. - Волгоград, 2013. - № 4. - С. 145-148.

Патенты:

9. Пат. 2412957 РФ, МПК С 08 J 5/00, С 08 L 23/16, С 08 K 5/09. Способ получения эластомерных металлсодержащих композиционных материалов / Новаков И.А., Каблов В.Ф., Петрюк И.П., Сомова А.Е.; ВолгГТУ. - 2011.

10. Пат. 2470958 РФ, МПК С 08 K 5/09, С 08 L 13/00, С 08 J 5/00. Способ получения эластомерных металлсодержащих композиционных материалов / Новаков И.А., Петрюк И.П., Каблов В.Ф., Михайлюк А.Е., Половинкина О.В.; ВолгГТУ. - 2012.

Статьи в специализированных журналах:

11. Получение эластомерных нанокомпозитов, содержащих ультрадисперсные частицы металлов / И.А. Новаков, В.Ф. Каблов, И.П. Петрюк, А.Е. Сомова // Ползуновский альманах. - 2007. - № 1-2. - С. 125-126.

12. Сомова, А.Е. Термостойкость этиленпропиленового сополимера модифицированного никель- и медьсодержащими наночастицами / А.Е. Сомова, И.П. Петрюк, В.Ф. Каблов // Наукові нотатки: міжвуз. збірник (за напрямом "Інженерна механіка") / Луцький державний техн. ун-т. - Луцьк, 2008. - Вип. 21 (березень).- С. 286-289.

Тезисы докладов:

13. Исследование влияния ультрадисперсных частиц Ni на высокотемпературное старение этилен-пропиленовых эластомеров / Сомова А.Е., Петрюк И.П., Каблов В.Ф., Гайдадин А.Н. // Химия, химическая технология и биотехнология на рубеже тысячелетий: матер. IV Междунар. науч. конф., Томск, 11-16 сент. 2006 г. / Томский политехн. ун-т и др. - Томск, 2006. - Т.1. - С. 129-130.

14. Исследование термостойкости этиленпропиленовых эластомеров, модифицированных металлсодержащими частицами / Сомова А.Е., Каблов В.Ф., Новаков И.А., Петрюк И.П. // Перспективные полимерные композиционные материалы. Альтернативные технологии. Переработка. Применение. Экология: докл. междунар. конф. "Композит-2007", 3-6 июля 2007 г. / Саратов. гос. техн. ун-т [и др.]. - Саратов, 2007. - С. 397-398.

15. Влияние ультрадисперсных частиц меди на термостойкость этиленпропиленового сополимера / Сомова А.Е., Петрюк И.П., Умярова Е.Р., Толкачева Е.А. // Научные исследования и их практическое применение. Современное состояние и пути развития ` 2007 : сб. науч. тр. по матер. междунар. конф. / НИПКИ мор. флота Украины, Одес. нац. морской ун-т. - Одесса, 2007. - Т.4. - С.22-23.

16. Модификация этиленпропиленового каучука ультрадисперсными частицами металлов / Сомова А.Е., Петрюк И.П., Новаков И.А., Каблов В.Ф. // Современные проблемы науки о полимерах: тез. докл. 3-й С.-Петербур. конф. молодых уч. с междунар. участ., 17-19 апр. 2007 / Санкт-Петербур. гос. политехн. ун-т [и др.]. - СПб., 2007. - С. 129.

17. Термостойкость металлополимерных нанокомпозитов на основе этиленпропиленового сополимера / Новаков И.А., Каблов В.Ф., Петрюк И.П., Сомова А.Е. // Химия твёрдого тела и современные микро- и нанотехнологии: матер. VII междунар. науч. конф., 17-22 сент. 2007 г. / Сев.-Кавказ. гос. техн. ун-т [и др.]. - Кисловодск, 2007. - С. 216-217.

18. Каблов, В.Ф. Получение металлополимерных наноматериалов с эластомерной матрицей / Каблов В.Ф., Петрюк И.П., Сомова А.Е. // Новые перспективные материалы и технологии их получения. НПСМ-2007: сб. науч. тр. междунар. конф., Волгоград, 9-12 окт. 2007 г. / ВолгГТУ [и др.]. - Волгоград, 2007. - С. 56-57.

19. Influence is highdisperse oxide of silicon on thermostability of polyolefins which is modified by metals of variable valency / Сомова А.Е., Умярова Е.Р., Толкачева Е.А., Петрюк И.П. // Modern Problems of Polymer Science: progr. and abstr. book of 4th St.-Petersburg Young Scient. Conf., April 15-17, 2008: [тез. докл.] / Inst. of Macromol. Compounds of Rus. Acad. of Scien. [etc.]. - СПб., 2008. - С. 77.

20. Сомова, А.Е. Влияние технического углерода, модифицированного металлами переменной валентности, на термостойкость эластомеров / Сомова А.Е., Петрюк И.П., Каблов

В.Ф. // Полимерные композиционные материалы и покрытия: матер. III междунар. науч.-техн. конф., Ярославль, 20-22 мая 2008 г. / Ярослав. гос. техн. ун-т [и др.]. - Ярославль, 2008. - С. 203-205.

21. Каблов, В.Ф. Разработка термостойких металлсодержащих эластомерных композитов / Каблов В.Ф., Петрюк И.П., Сомова А.Е. // Научно-технические химические технологии 2008: тез. докл. XII междунар. науч.-техн. конф., Волгоград, 9-11 сент. 2008 г. / ВолгГТУ [и др.]. - Волгоград, 2008. - С. 259-260.

22. Модификация этиленпропиленового сополимера ультрадисперсными частицами металлов переменной валентности / Сомова А.Е., Новаков И.А., Каблов В.Ф., Петрюк И.П. // Пятая ежегодная научная конференция студентов и аспирантов базовых кафедр Южного научного центра РАН (апрель 2009 г.): тез. докл. / РАН, Южный научный центр. - Ростов н/Д, 2009. - С. 76-77.

23. Получение металлополимерных композитов с эластомерной матрицей / Новаков И.А., Каблов В.Ф., Петрюк И.П., Сомова А.Е. // Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов (3-4 июня 2009 г.): тр. VII междунар. Рос.-Казахстан.-Японской науч. конф. / Мин-во образования и науки Рос. Федерации [и др.]. - М., 2009. - С. 37-40.

24. Получение термостойких эластомерных материалов, модифицированных ультрадисперсными частицами металлов / Сомова А.Е., Петрюк И.П., Новаков И.А., Корчагина Е.А. // Студенческая научная весна - 2009: матер. межрегион. н.-т. конф. студ., аспирантов и мол. учёных Южного федерал. округа / Юж.-Рос. гос. техн. ун-т (Новочеркасский политехн. ин-т). - Новочеркасск, 2009. - С. 317-318.

25. Наполнители, модифицированные металлами переменной валентности, как стабилизаторы теплостойких резин / Рощина А.В., Новаков И.А., Петрюк И.П., Михайлюк А.Е. // Синтез, исследование свойств, модификация и переработка высокомолекулярных соединений - V Кирпичниковские чтения : тез. докл. XIII междунар. конф. молодых учёных, студентов и аспирантов, Казань, 9-10 дек. 2009 г. / ГОУ ВПО "Казанский гос. технол. ун-т" [и др.]. - Казань, 2009. - С. 232.

26. Прогнозирование свойств полимерного нанокompозита с эластомерной матрицей / Новаков И.А., Каблов В.Ф., Петрюк И.П., Михайлюк А.Е. // Макромолекулярные нанообъекты и полимерные нанокompозиты : тез. всерос. школы-конф. для молодых учёных (Моск. обл., пансионат "Союз", 8-13 нояб. 2009 г.) / РАН, Отд. химии и наук о материалах [и др.]. - [М.], 2009. - С. 102.

27. Влияние наполнителей модифицированных металлами переменной валентности на высокотемпературное старение резин / Новаков И.А., Каблов В.Ф., Петрюк И.П., Михайлюк А.Е., Рощина А.В. // Научно-технические химические технологии-2010 : тез. докл. XIII междунар. науч.-техн. конф. с элементами науч. школы для молодёжи "Инновации в химии: достижения и перспективы", 29 июня - 2 июля 2010 г. / Ивановский гос. химико-технол. ун-т [и др.]. - Иваново, 2010. - С. 361.

28. Модификация наполнителей металлами переменной валентности для резин, подвергающихся высокотемпературному воздействию / Половинкина О.В., Новаков И.А., Петрюк И.П., Михайлюк А.Е. // Проведение научных исследований в области синтеза, свойств и переработки высокомолекулярных соединений, а также воздействия физических полей на протекание химических реакций: сб. матер. всерос. конф. с элементами науч. школы для молодёжи (10-12 нояб. 2010 г.) / Казанский гос. технол. ун-т. - Казань, 2010. - С. 124.

29. Термостойкость эластомерных матриц модифицированных никель- и медьсодержащими наночастицами / Новаков И.А., Каблов В.Ф., Петрюк И.П., Михайлюк А.Е. // Комп'ютерно-інтегровані технології у виробництві та освіті: тез. міжнарод. наук.-техн. конф., Луцьк, Україна, 4-6 жовтня 2012 р. / Луцький нац. техн. ун-т. - Луцьк, 2012. - С. 35-36.

30. Elastomers modified nanoparticles of metals / Михайлюк А.Е., Сахарова Н.А., Петрюк И.П., Каблов В.Ф., Новаков И.А. // Современные проблемы науки о полимерах : прогр. и тез.

докл. 9-й Санкт-Петербургской конф. молодых учёных, Санкт-Петербург, 11-14 нояб. 2013 г. / ФГБУН "Ин-т высокомолекулярных соединений РАН" [и др.]. - СПб., 2013. - С. 22.

31. Влияние ультрадисперсных частиц меди и никеля на термоустойчивость эластомерных матриц / Новаков И.А., Каблов В.Ф., Петрюк И.П., Михайлюк А.Е., Сахарова Н.А. // Перспективные полимерные композиционные материалы. Альтернативные технологии. Переработка. Применение. Экология : докл. междунар. конф. "Композит – 2013", 25-27 июня 2013 г. / Саратовский гос. техн. ун-т. - Саратов, 2013. - С. 141-142.

32. Особенности синтеза наночастиц металлов в эластомерных матрицах / Новаков И.А., Каблов В.Ф., Петрюк И.П., Михайлюк А.Е., Сахарова Н.А., Белкина С.А. // Полимеры – 2014 : сб. тез. шестой всерос. Каргинской конф. (27-31 янв. 2014 г.). В 2 т. Т. 1 / Отд-ние химии и наук о материалах РАН, МГУ им. М.В. Ломоносова [и др.]. - Москва, 2014. - С. 248.

* Сомова А.Е. сменила фамилию на Михайлюк А.Е. в 2009 году.

Подписано в печать __.__.2014 г. Заказ № ____. Тираж 100 экз. Печ. л. 1,0.
Формат 60×84 1/16. Бумага офсетная. Печать офсетная.

Типография ИУНЛ

Волгоградского государственного технического университета

400005, Волгоград, пр. им. В.И. Ленина, 28, корп. №7.