

На правах рукописи



Митряева Наталья Сергеевна

**ВЛИЯНИЕ СОВМЕСТНОЙ СИСТЕМЫ НЕМОДИФИЦИРОВАННЫХ
МНОГОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК И ТЕХНИЧЕСКОГО
УГЛЕРОДА НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ
СВОЙСТВА РЕЗИНЫ НА ОСНОВЕ СИНТЕТИЧЕСКОГО ЦИС-
ИЗОПРЕНОВОГО КАУЧУКА**

02.00.04 – «Физическая химия»

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Омск – 2020

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Омский государственный технический университет»

Научный руководитель: **Мышлявцев Александр Владимирович**
доктор химических наук, профессор

Официальные оппоненты: **Соколова Марина Дмитриевна**
доктор технических наук, доцент, директор
Института проблем нефти и газа Сибирского
отделения Российской академии наук –
обособленного подразделения Федерального
государственного бюджетного учреждения науки
Федерального исследовательского центра
«Якутский научный центр Сибирского отделения
Российской академии наук»
Стенькин Юрий Алексеевич
кандидат химических наук, старший научный
сотрудник лаборатории физики нано- и
гетероструктур Федерального государственного
бюджетного учреждения науки «Омский научный
центр Сибирского отделения Российской академии
наук»

Ведущая организация: Институт химии и химической технологии
Сибирского отделения Российской академии наук -
обособленное подразделение Федерального
государственного бюджетного научного учреждения
"Федеральный исследовательский центр
"Красноярский научный центр Сибирского
отделения Российской академии наук", г. Красноярск

Защита диссертации состоится «18» декабря 2020 г. в 14:00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.178.11, созданного на базе Омского государственного технического университета по адресу: 644050, г. Омск, пр. Мира, 11, Главный корпус, П-202.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Омский государственный технический университет» по адресу: г. Омск, пр. Мира, 11 и на официальном сайте по ссылке <http://www.omgtu.ru>

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные печатью, просим направлять по адресу: 644050, г. Омск, пр. Мира, 11, диссертационный совет Д 212.178.11. Тел.: (3812) 65-24-79, e-mail: dissov_omgtu@omgtu.ru
Автореферат разослан «__» _____ 2020 г.

Учёный секретарь диссертационного совета
Д 212.178.11, кандидат химических наук,
доцент



Юрьева А.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы диссертации

Электропроводные резины нашли широкое применение в самых разнообразных областях промышленности: в оборонной и гражданской, в ракетно-космической, в авто-, авиа- и судостроении, в медицине.

Они используются как защита от электромагнитных помех и защита металлических конструкций от коррозии, для заземления подземного трубопроводного транспорта и для нейтрализации статического заряда, как защита в электротепловых противообледенительных системах авиационных установок и т.д.

Большинство полимерных материалов является изоляторами с удельным электрическим сопротивлением от 10^{10} до 10^{15} Ом·м. Исключением являются проводящие полимеры полианилин и полипиррол [1].

Увеличить электропроводность полимеров диэлектриков можно путем введения в них наполнителей с высокой проводимостью, таких как технический углерод, графит, углеграфитовые волокна, углеродные нанотрубки, металлы и др.

При введении в полимер металлов достаточно высокая электропроводность достигается только при их высоких концентрациях, из-за присутствия окисной пленки, препятствующей переносу носителей между частицами наполнителя [2, 3].

Частицы природного графита, поскольку не обладают способностью образовывать цепочечные структуры, повышают электропроводность композита также при введении больших концентраций наполнителя, что ухудшает физико-механические свойства материала [4].

Технической углерод, применяемый в качестве электропроводящего наполнителя, должен обладать большой удельной адсорбционной поверхностью, высокой пористостью, малым размером частиц, низким содержанием летучих примесей и высокой степенью структурности. Повышение электропроводности резин проходит по следующей схеме: чем больше будет добавлено технического углерода, тем выше будет проводимость. Но электропроводность не повышается бесконечно, а достигает своего максимума при оптимальном введении наполнителя, параллельно повышается вязкость смеси, нарушается однородность.

Одним из последних технологических достижений в области токопроводящих резин стала разработка ученых из Китая за 2020 год [5]. В работе проведен обзор значений электропроводности резин и описан новый токопроводящий материал на основе силиконовой резины и гибридного наполнителя, обладающий высокими проводящими свойствами ($0,004$ Ом·м) и с прочностью на растяжение ($4,5$ МПа). Гибридный наполнитель содержит модифицированные многостенные углеродные нанотрубки (образование гидроксильных групп на поверхности) и модифицированный метоксигруппами кремния электропроводный технический углерод.

Таким образом, увеличить электропроводность резин и сохранить сбалансированными физико-механические свойства при максимально возможном наполнении одним техническим углеродом не удастся, а одним из перспективных направлений является введение в резину анизотропных частиц, таких как углеродные нанотрубки.

Проводимость полимерных композитов осуществляется за счёт образования непрерывной пространственной сетки из частиц токопроводящего наполнителя, непосредственно контактирующих друг с другом. Следовательно, необходимо

обеспечить равномерное распределение (диспергирование) в резине частиц наполнителя. Диспергирование технического углерода (ТУ) заключается в процессе разрушения агломератов до агрегатов и в равномерной гомогенизации одинаковых по размерам частиц. Для нанотрубок процесс диспергирования протекает гораздо сложнее, из-за их склонности к агломерации еще в процессе синтеза. Поэтому практическое использование углеродных нанотрубок в резинах на уровне промышленного производства еще не реализовано в полной мере из-за отсутствия совершенной технологии их распределения в полимерах [6, 7].

В этой области учеными проведено большое количество исследований [8, 9]. Основной задачей исследователей является поиск способа распределения и ориентирования спутанных нанотрубок в матрице резины [10, 11].

Применение многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) для наполнения резин является наиболее экономически выгодным в сравнении с ценовыми значениями одностенных углеродных нанотрубок. А отсутствие предварительной обработки поверхности нанотрубок, что является дорогим и трудоемким процессом, делает их применение еще более перспективным.

Принципы создания совместных систем технического углерода и немодифицированных многостенных углеродных нанотрубок (как показывает анализ литературы) недостаточно изучены, и синергетический эффект от их применения требует более детального изучения.

Поэтому исследование влияния совместных систем технического углерода и немодифицированных многостенных углеродных нанотрубок на электрофизические и физико-механические свойства резин является актуальной научной и практической задачей.

Цель работы – получение резины с высоким уровнем электропроводности и с сохранением физико-механических свойств.

Основные задачи диссертации:

1. Исследовать вулканизационные и физико-механические свойства резин, содержащих совместные системы многостенных углеродных нанотрубок и технического углерода.
2. Изучить динамические свойства резин при сдвиге и при осциллирующей нагрузке в зависимости от концентраций наполнителей и заданных внешних условий.
3. Исследовать влияние полярности каучуков и физико-химических параметров многостенных углеродных нанотрубок и технического углерода на электропроводность резин;
4. Изучить электрофизические свойства (электропроводность и удельное объемное сопротивление) резин, наполненных совместными системами нанотрубок и технического углерода;
5. На основе изученных физико-механических и электрофизических свойств резин сделать вывод о возможности образования трехмерных сшитых непрерывных структур МУНТ и ТУ при изготовлении электропроводящей резины.

Научная новизна диссертационной работы:

1. Установлено, что для образования проводящей структуры (удельное объемное сопротивление $0,05 \text{ Ом}\cdot\text{м}$) в резине достаточно введения 5 масс.ч. многостенных углеродных нанотрубок МУНТ 1 (диапазон диаметров 7–14 нм) и 30,0 масс.ч. высокодисперсного технического углерода N330 в синтетический цис-изопреновый каучук СКИ – 3 (100 масс.ч.).

2. Впервые получен состав резины, включающий 15,0 масс. ч. МУНТ 1 и 20 масс. ч. высокодисперсного технического углерода марки N330, обеспечивающий снижение удельного объемного сопротивления резины на основе синтетического цис-изопренового каучука СКИ – 3 до 0,004 Ом·м., аналогичный оптимальный состав с МУНТ 2 – снижение удельного объемного сопротивления до 0,009 Ом·м, и сохраняющий высокими физико – механические свойства (твердость 68 – 73 у.е., условная прочность 28,0 – 27,0 МПа, усталостная выносливость 105 – 79 МПа соответственно).

Практическая значимость:

1. Разработан новый вид резины на основе синтетического цис-изопренового каучука СКИ–3 с содержанием многостенных углеродных нанотрубок (15,0 масс. ч.), и технического углерода марки N330 (20,0 масс. ч.), характеризующийся повышенными электрофизическими свойствами.

2. Результаты исследований и разработок используются в ООО «Омсктехуглерод» (г. Омск) при изготовлении электропроводных резин.

Положения, выносимые на защиту:

1. Применение совместных систем многостенных углеродных нанотрубок и технического углерода в качестве наполнителя для резин обеспечивает образование высокопроводящей структуры и сохраняет сбалансированными физико-механические свойства резин.

2. Введение в резину смеси технического углерода в концентрации 20,0 масс. ч. и немодифицированных углеродных нанотрубок в концентрации 15 масс. ч., обеспечивает значительное повышение электропроводности резины, за счет образования непрерывной токопроводящей структуры.

3. Модули упругости резины, содержащей совместные системы многостенных углеродных нанотрубок и технического углерода, в стеклообразном и высокоэластичном состоянии возрастают прямо пропорционально повышению концентрации МУНТ, что свидетельствует об образовании увеличенного межмолекулярного взаимодействия.

4. Увеличение концентрации многостенных углеродных нанотрубок МУНТ 1 и МУНТ 2 с одновременным понижением концентрации технического углерода N330 приводит к образованию сплошной, непрерывной и разветвленной структуры в резине, что подтверждается резким повышением электропроводности, увеличением прочностных, эластичных и упругих свойств.

Степень достоверности полученных результатов

Степень достоверности обеспечена использованием стандартных методов исследования с применением современного автоматизированного лабораторного оборудования, применением общепринятых материаловедческих методик и алгоритмов решения научно-технических задач, апробацией и взаимным согласованием результатов, достаточной воспроизводимостью результатов экспериментов и статистической обработкой полученных данных.

Апробация работы

Основные результаты работы были рассмотрены на следующих научных конференциях: «Динамика систем, механизмов и машин» 2014, (Омск); XXVI Симпозиум «Современная химическая физика» 2014, (Туапсе); «Математическое моделирование в естественных науках» 2014, (Пермь); «Техника и технология нефтехимического и нефтегазового производства. Материалы 5-й межд-й науч. – тех. конференции» 2015, (Омск); «Резиновая промышленность: сырье, материалы,

технологии: материалы XX юбилейной Международной научно – практической конференции» 2015, (Москва); XXVII Симпозиум «Современная химическая физика» 2015, (Туапсе); «ТТНП Материалы 6-й межд-й науч. – тех. конференции» 2016, (Омск); XXVIII Симпозиум «Современная химическая физика» 2016, (Туапсе); «ТТНП Материалы 7-й межд-й науч. – тех. конференции» 2017, (Омск); «ТТНП Материалы 8-й межд-й науч. – тех. конференции» 2018, (Омск); XXX Симпозиум «Современная химическая физика» 2018, (Туапсе).

По теме диссертации опубликовано 18 печатных работ, из них 5 статей, в том числе 2 научные статьи в журналах, включенных в перечень российских рецензируемых научных журналов и изданий для опубликования основных научных результатов диссертаций, 3 научные статьи в изданиях Procedia Engineering (Elsevier Ltd), входящих в международную реферативную базу данных и систем цитирования Scopus и Web of Science, 12 тезисов научных докладов, 1 патент на изобретение.

Личный вклад автора

Автор лично изготавливал образцы резины, проводил исследование их физико-механических и электрофизических свойств. Выполнял обработку, анализ и обобщение результатов экспериментальных исследований, участвовал в обсуждении и формулировке положений, выносимых на защиту, готовил к публикации тексты научных статей и докладов, выступал на научно-технических конференциях.

Структура и объем работы

Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, выводов, списка литературы. Общий объем работы составляет 128 страниц, включая 55 рисунков и 35 таблиц. Список литературы содержит 225 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность исследования, сформулированы цель и задачи работы, научная новизна и практическая ценность, основные положения, выносимые на защиту, краткое содержание работы.

В первой главе диссертации представлен аналитический обзор научной литературы в России и за рубежом по теме исследования. Рассмотрены преимущества и недостатки процессов наполнения резин многостенными углеродными нанотрубками.

Во второй главе дана характеристика объектов и методов исследования. В качестве объектов исследования использовали резиновые смеси и их вулканизаты на основе синтетического цис-изопренового каучука СКИ-3, резиновые смеси и их вулканизаты на основе аморфного бутадиен-метилстирольного каучука СКМС-30АРК, резиновые смеси и их вулканизаты на основе бутадиен-нитрильного каучука БНКС-40АМН.

В качестве наполнителей для резины использовали технический углерод N330, N550, N772, П234, электропроводная марка технического углерода П278Э и многостенные углеродные нанотрубки МУНТ 485 (ИППУ СО РАН, г. Омск.), МУНТ Dealtom (НПП «Центр нанотехнологий», г. Москва), МУНТ 1, МУНТ 2, МУНТ 3 (ИК СО РАН, г. Новосибирск).

Основные физико-химические свойства технического углерода и многостенных углеродных нанотрубок (данные взяты из паспортов) показаны в таблице 1.

Таблица 1 – Физико-химические свойства технического углерода и многостенных углеродных нанотрубок.

Показатель	Физико-химические свойства				
	N772	N550	N330	P234	P278Э
Удельная внешняя поверхность (STSA), м ² /г	30	39	75	98	-
	МУНТ 1	МУНТ 485	МУНТ 2	МУНТ 3	МУНТ Dealtom
Площадь удельной поверхности (NSA), м ² /г	400	328	260	115	98
Средний диаметр, нм	7,2	8	9,4	18,6	50-70

Для исследования изучаемых объектов в работе были применены следующие экспериментальные методы: определение вулканизационных свойств, динамических свойств в режиме сдвига, эффект Пейна – реометр D-RPA 3000; оценка динамических свойств при осциллирующей нагрузке – DMA242D; определение упруго-гистерезисных свойств – машина для испытаний на разрыв; определение твердости – твердомер по Шору А; определение электрофизических свойств – миллитераомметр Milli-ТОЗ.

Эксперимент проводили в три этапа: изготовление резиновых смесей и исследование физико-механических свойств совместных систем технического углерода и многостенных углеродных нанотрубок, и оценка электрофизических характеристик резины. Для исследования проводили частичную замену технического углерода нанотрубками в разных пропорциях. С увеличением концентрации нанотрубок, концентрация технического углерода снижалась с сохранением первоначального наполнения (суммарно содержание ТУ и МУНТ 35 масс.ч.). Объем каждого ингредиента резиновых смесей оставался неизменным, что позволило изучить отдельное влияние нанотрубок на физико-механические и электрофизические свойства резин.

Третья глава посвящена изучению физико-механических свойств резины, наполненной совместными системами многостенных углеродных нанотрубок и технического углерода. Проведен их сравнительный анализ с образцом резины, наполненным только техническим углеродом (контрольный образец). Динамические свойства при осциллирующей нагрузке изучались в интервале температур от минус 40⁰С до плюс 40⁰С, в связи с практическим применением резин в этом интервале температур.

Изучение влияния нанотрубок на вулканизацию резин

По результатам исследования наблюдается снижение продолжительности индукционного периода, в основном при повышенной концентрации МУНТ 485 и МУНТ 1 с 12,62 мин. до 4,31 мин. Наблюдается незначительное снижение скорости вулканизации (с 4,45 мин. до 3,14 мин.), что может быть связано с выводом из вулканизирующей системы радикалов ускорителей и со снижением взаимодействия между каучуком и серой.

Образцы с МУНТ Dealtom показывают наименьшую склонность к преждевременной вулканизации (скорчингу) и повышенную скорость вулканизации. Скорее всего, это связано с диаметром (50 – 70 нм) этих нанотрубок и соответственно с небольшой вязкостью образцов.

Обобщая вышесказанное, выявлено, что образцы с МУНТ с увеличенной удельной поверхностью обладают большей расположенностью к преждевременной вулканизации и сниженной скоростью вулканизации.

Изучение степени агрегации наполнителей. Эффект Пейна.

Повышение вязкостных характеристик зависит от удельной поверхности нанотрубок и связано с некачественным диспергированием наполнителей в резиновой смеси. Снизить степень агрегации наполнителя в резинах, т.е. образование пространственных сеток в результате взаимодействия наполнитель-наполнитель, можно за счет повышения взаимодействия наполнитель-эластомер. Данное явление оценивают по снижению динамического модуля упругости при сдвиге в области низкой деформации и высокому динамическому модулю упругости при сдвиге в области высокой деформации, т.е. «эффектом Пейна». Диспергирование наполнителя, измеренное по эффекту Пейна, значительно влияет на сопротивление срезу, отслоение, утомление и разрастание трещин.

Для оценки динамических свойств резин были исследованы: G' – динамический модуль упругости при сдвиге, характеризующий эластические свойства, «эффект Пейна», характеризующий степень взаимодействия наполнителя с каучуком, тангенс угла механических потерь ($\tan \delta$), определяющий гистерезисные потери.

В таблице 2 показана разность значений динамического модуля сдвига при максимальной и минимальной деформации.

Таблица 2 – Эффект Пейна образцов резины, содержащей ТУ N330 и МУНТ

Номер образцов	Концентрация МУНТ, масс. ч	Эффект Пейна, кПа				
		МУНТ 485	МУНТ Dealtom	МУНТ 1	МУНТ 2	МУНТ 3
Контроль	0	1185,8				
1	0,01	1238,4	1399,3	1351,5	1005,6	1351,8
2	0,05	1186,6	1272,4	1375,7	990,4	1429,4
3	0,1	1554,5	1337,6	1248,5	1050,4	1392,5
4	0,5	1033,6	767,0	1430,6	1191,5	1381,1
5	5,0	2326,9	767,4	1862,1	1851,2	1405,5
6	10,0	-	-	2957,8	2454,2	2417,7
7	15,0	-	-	4573,1	4245,8	-

Корреляция с оценкой качества диспергирования по разности значений динамического модуля сдвига при максимальной и минимальной деформации, показывает (таблица 2), что в сравнении с контрольным образцом наименьшее разрушение агломератов и наилучшее качество диспергирования показывают:

- в области малых и средних концентраций МУНТ 2 – образец 1, 2 и 3;
- в области концентрации 0,5 масс. ч. МУНТ 485 и Dealtom – образец 4;
- в области повышенных концентраций МУНТ Dealtom – образец 5.

При исследовании гистерезисных потерь наблюдается их снижение в области малых деформаций (1 – 10%) и при наполнении до 5 масс. ч. МУНТ. В области высоких амплитуд и при наполнении свыше 5 масс. ч. отмечены наибольшие потери, что свидетельствует о повышенной агломерации наполнителей и значительных потерях энергии на внутреннее движение и трение.

Оценка динамических свойств резин, наполненных техническим углеродом N330 и многостенными углеродными нанотрубками, показала недостаточное диспергирование наполнителя у образцов резин с содержанием МУНТ выше 5 масс. ч. Исключением являются МУНТ 485 и МУНТ Dealtom, эффект Пейна

которых при концентрациях 0,5 масс. ч. и 0,5 – 5,0 масс. ч. ниже контрольного образца. Увеличение эффекта Пейна свидетельствует о росте взаимодействия между частицами наполнителя.

Исследование упруго–прочностных свойств

Для оценки способности материала противостоять разрушению под действием механических напряжений исследовали его прочностные свойства и степень усиления (300%/100%). Для оценки жесткости и степени вулканизации определяли условное напряжение при заданном удлинении 100%, 200% и 300% .

Выявлено повышение показателя условного напряжения при 100 и 200%, 300% удлинении резин с нанотрубками с наибольшей удельной поверхностью. Что свидетельствует о повышении густоты сетки и плотности сшивки макромолекулы каучука. Отмечено снижение условной прочности резин при низкой концентрации нанотрубок, что характерно для малонаполненных смесей, далее с ростом концентрации МУНТ наблюдается рост показателя прочности до уровня контрольного образца.

Наименьшее снижение прочности при малых концентрациях наблюдается для образцов с МУНТ 2. Противоположная ситуация для образцов с МУНТ Dealtom: наблюдается резкий спад прочности до концентрации 0,5 масс. ч. По степени усиления особенно можно выделить образцы с МУНТ 2 (во всем интервале концентраций) и МУНТ Dealtom при повышенной концентрации.

Обобщая вышесказанное выявлено, что наиболее сбалансированными упруго-прочностными свойствами по степени усиления обладают образцы резины с МУНТ 2, менее усиливающими свойствами обладают образцы с МУНТ 485, МУНТ 1, МУНТ 3. Наименьшее усиление показывают образцы с МУНТ Dealtom.

Определение твердости резин по Шору А

По результатам исследования твердости резин, содержащих совместные системы «ТУ + МУНТ» прослеживается тенденция роста твердости пропорционально увеличению концентрации нанотрубок, что свидетельствует о возникновении сетчатой разветвленной структуры и повышении степени вулканизации. Исключение составляют образцы с МУНТ 3, наблюдается резкое снижение твердости в области малых концентраций МУНТ, при повышении концентрации нанотрубок показатель твердости увеличивается до уровня контрольного образца.

Изучение влияния нанотрубок на динамические свойства резин

Накопление микродефектов в структуре в результате динамического нагружения называется усталостным разрушением материала, а способность материала противостоять разрушению при динамическом нагружении – усталостной выносливостью. Для определения способности резины с нанотрубками противостоять деформации исследовали динамический модуль упругости E' , тангенс угла механических потерь $\tan \delta$ в режиме «деформация - растяжение» при частоте 1 Гц в температурном диапазоне от минус 40⁰С до плюс 40⁰С методом динамического механического анализа.

Основные тенденции, происходящие при динамическом нагружении показаны на рисунках 1, 2. Суммарное содержание ТУ и МУНТ сохраняется постоянным 35,0 масс.ч.. Контрольный образец содержит только технический углерод 35,0 масс.ч.

Модули упругости резины (рисунок 1), содержащей совместные системы многостенных углеродных нанотрубок и технического углерода, в стеклообразном,

переходном и высокоэластичном состоянии возрастают пропорционально повышению концентрации нанотрубок относительно контрольного образца, что свидетельствует об образовании увеличенного межмолекулярного взаимодействия.

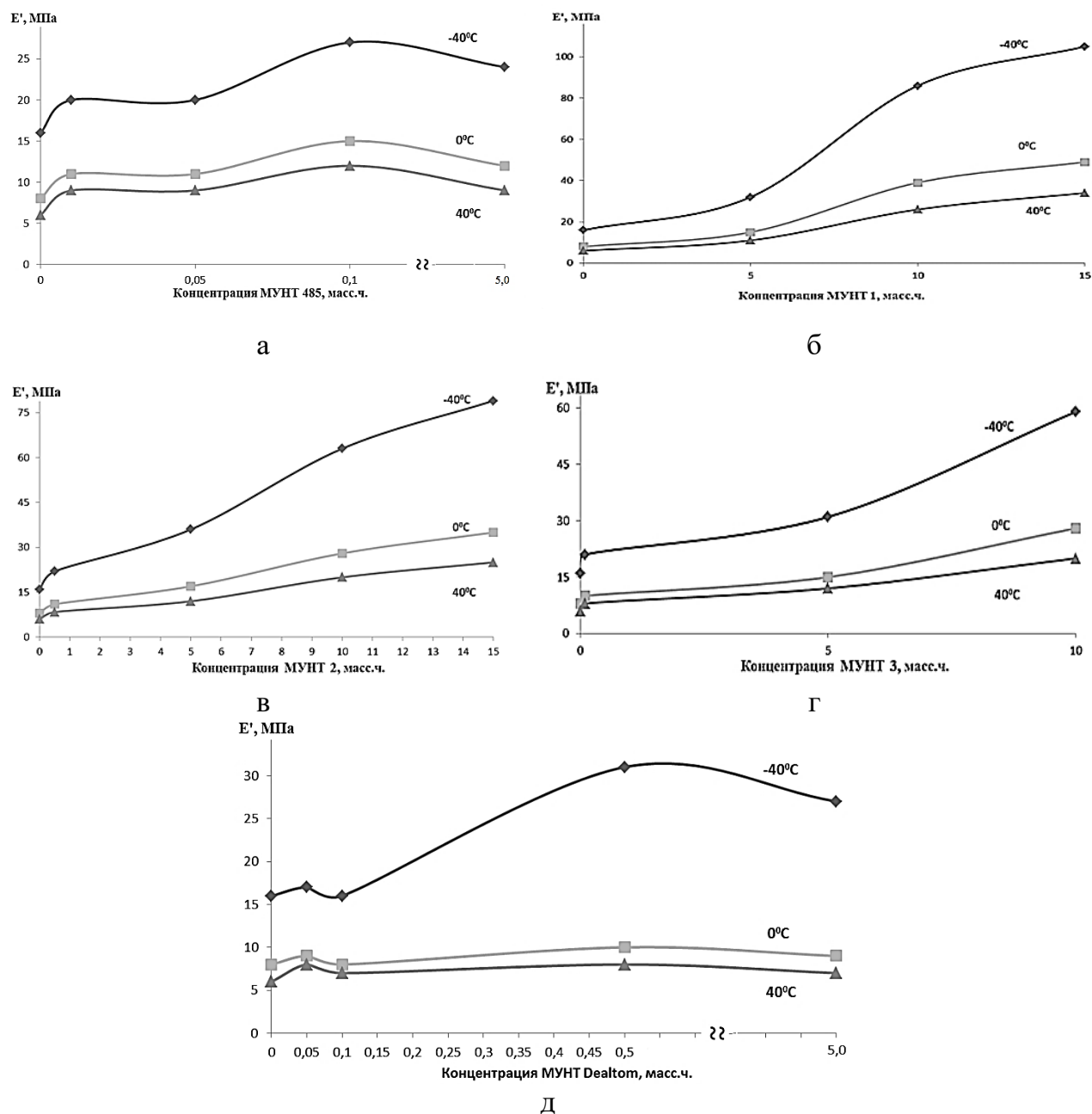


Рисунок 1 – Зависимость динамического модуля упругости образцов резины от температуры и концентрации многостенных углеродных нанотрубок, где а – МУНТ 485, б – МУНТ 1, в – МУНТ 2, г – МУНТ 3, д – МУНТ Dealtom.

При исследовании гистерезисных потерь (рисунок 2) выявлено их снижение в области концентраций до 0,5 масс.ч. МУНТ, что говорит о затухании механических колебаний. При повышении концентрации нанотрубок потери растут. В области отрицательных температур это свидетельствует об отставании реагирования макромолекулы полимера на приложенное напряжение, связанное с переходом из каучукоподобного состояния в стеклообразное. Для вязких материалов повышение тангенса угла говорит о значительных потерях энергии на внутреннее движение и трение.

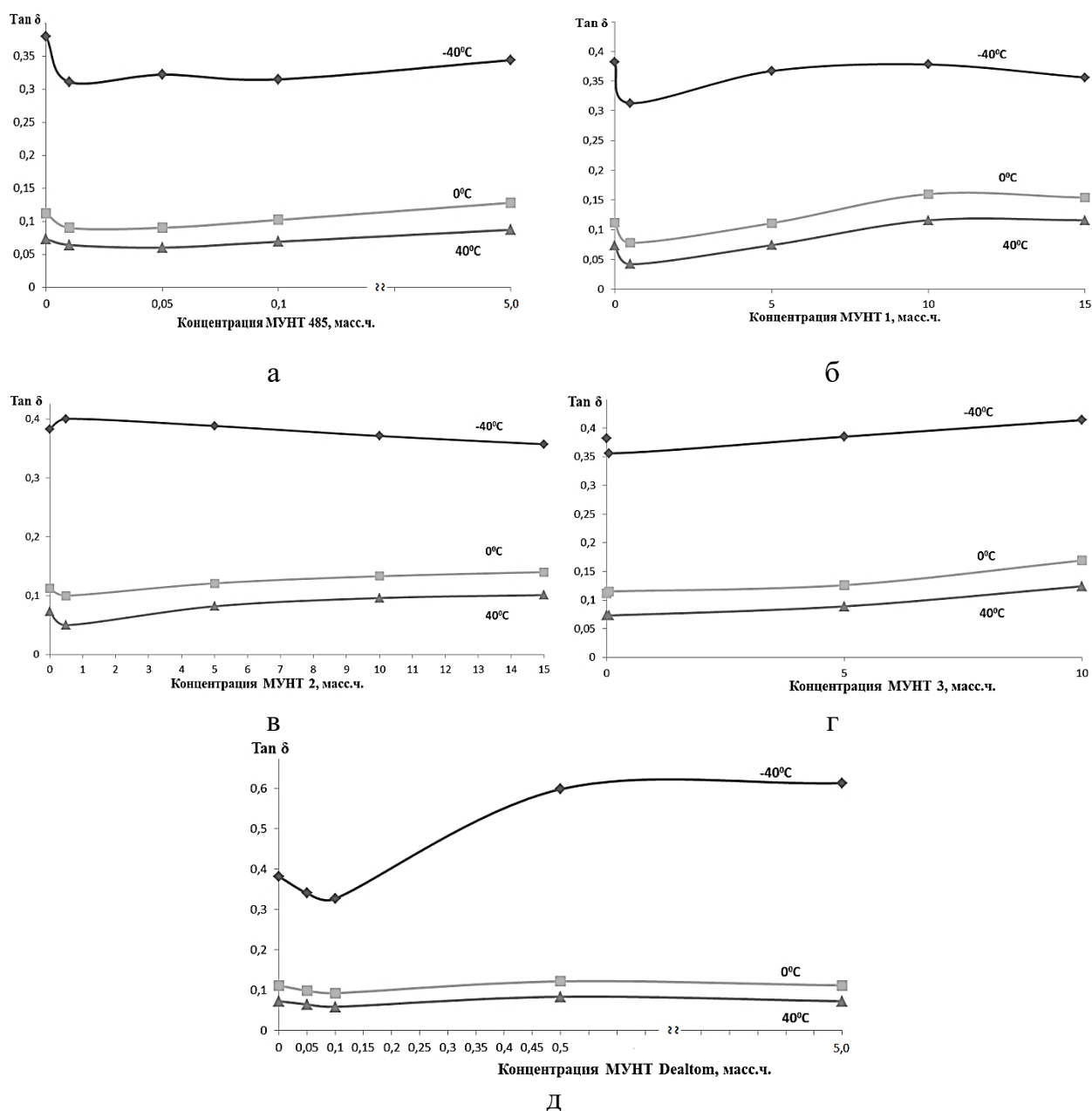


Рисунок 2 – Зависимость тангенса угла механических потерь образцов резины от температуры и концентрации многостенных углеродных нанотрубок, где а – МУНТ 485, б – МУНТ 1, в – МУНТ 2, г – МУНТ 3, д – МУНТ Dealtom.

Поведение резин, наполненных нанотрубками в области упругих деформаций, их рабочий диапазон во время динамических нагрузок, определялся путем измерения температуры стеклования, как максимум пика тангенса угла механических потерь (таблица 3).

Таблица 3 – Диапазон температуры стеклования резин (ТУ N330 и МУНТ)

Номер смеси	Концентр-я МУНТ, масс.ч.	T tan δ max									
		МУНТ 485		МУНТ 1		МУНТ 2		МУНТ 3		МУНТ Dealtom	
Контроль	0	-83,3	-68,4	-76,3	-65,2	-76,8	-63	-79,5	-63,7	-84,3	-71,0
1	0,01	-84,0	-71,4	-76,1	-66,4	-75,5	-63,8	-80,3	-64,8	-81,2	-69,4
2	0,05	-82,0	-71,6	-74,5	-62	-76,9	-65,3	-75,5	-63,8	-82,2	-71,9
3	0,1	-82,5	-69,6	-87,9	-68,6	-78,4	-67,1	-80,8	-68,7	-62,3	-52,0
4	0,5	-90,2	-67,8	-74,6	-63,7	-74,5	-61,1	-75	-62,5	-62,3	-52,2
5	5,0	-83,9	-67,3	-76,3	-65,2	-76,8	-63	-79,5	-63,7	-84,3	-71,0

Из таблицы 3 следует, что молекулярный механизм релаксационных процессов в резинах наполненных МУНТ, при динамических нагрузках, тот же, что и у контрольного образца и практически не изменяется как с изменением концентрации, так и с видом нанотрубок. Исключением являются образцы резин с МУНТ Dealtom (0,1 и 0,5 масс.ч.), у которых плато высокоэластичности, смещается в область высоких температур более чем на 20 °С, по сравнению с контрольным образцом и образцами с наименьшими концентрациями, что говорит об уменьшении температурного периода эксплуатации в высокоэластическом состоянии.

Таким образом, метод динамического механического анализа позволяет получить данные о влиянии многостенных углеродных нанотрубок на механическую стабильность резины при различных нагрузках. Резина, наполненная нанотрубками, имеет высокий модуль упругости E' , показывает высокую усталостную выносливость, обладает малым внутренним трением при воздействии циклических деформаций в области малых концентраций МУНТ. Наблюдается повышение прочностных свойств по всему плато, что свидетельствует об увеличении степени сшивки полимера с наполнителем и говорит о повышении активности МУНТ в каучуке. Увеличение температурного периода эксплуатации в высокоэластичном состоянии, свидетельствует об образовании усиленной разветвленной структуры.

Таким образом, увеличение концентрации МУНТ показывает ухудшение диспергирования и, несмотря на это, приводит или к линейному возрастанию показателей или проходит через минимум в области малых концентраций и повышается по мере увеличения концентрации МУНТ.

Исследование электрофизических свойств резин (электропроводности и объемного удельного сопротивления)

Результаты исследования влияния смеси технического углерода N330 с многостенными углеродными нанотрубками МУНТ 485 на электропроводность резины на основе СКИ – 3 (при сохранении постоянного суммарного содержания наполнителей 35 масс.ч.) показаны на рисунке 3.

При повышении содержания МУНТ 485 электропроводность увеличивается с $0,035 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ до $12,5 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ (Рисунок 3).

Аналогичную зависимость получили с электропроводной маркой ТУ П278Э и с нанотрубками МУНТ 485 (рисунок 4). Электропроводность резины (состав ТУ П278Э и МУНТ 485) увеличивается с $2,9 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ до $47,61 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$.

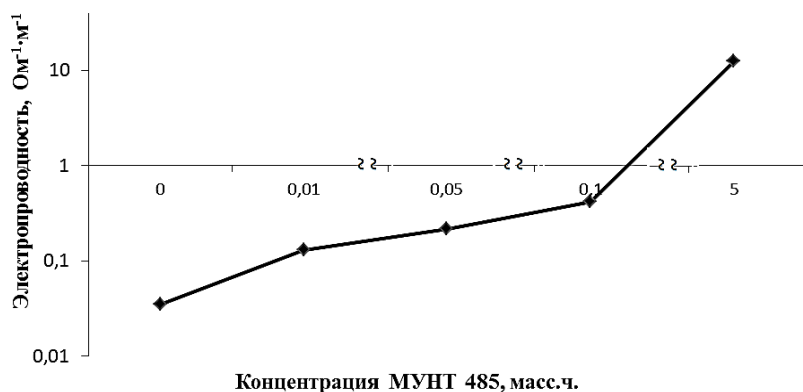


Рисунок 3 –
Зависимость
электропроводности
резин от
концентрации
многостенных
углеродных
нанотрубок МУНТ 485

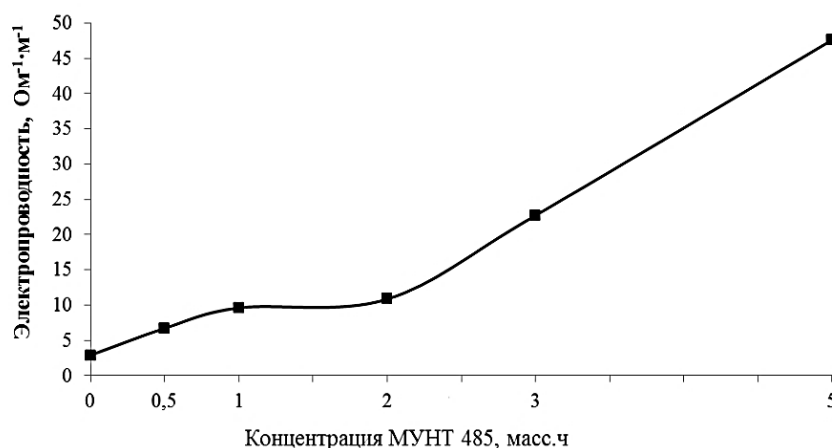


Рисунок 4 –
Зависимость
электропроводности
резин от концентрации
многостенных
углеродных
нанотрубок МУНТ 485.

На рисунке 4 представлена зависимость удельного объемного электросопротивления резин от концентрации МУНТ Dealtom. При суммарном содержании П 278Э и МУНТ Dealtom 35 масс.ч.

Отмечено повышение удельного объемного сопротивления при увеличении концентрации МУНТ Dealtom. Установлено, что низкая удельная площадь поверхности МУНТ Dealtom ($98 \text{ м}^2/\text{г}$) и высокая их концентрация не способствует образованию разветвленной структуры для протекания тока.

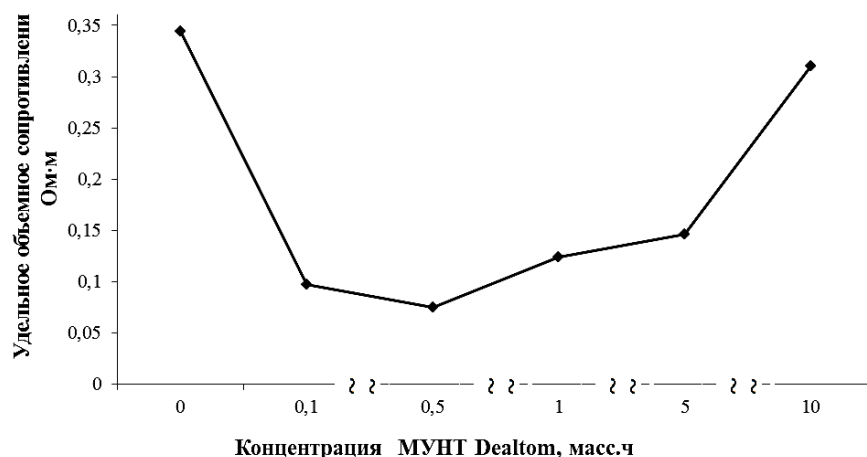


Рисунок 5 –
Зависимость
удельного объемного
сопротивления резин
от концентрации
многостенных
углеродных
нанотрубок МУНТ
Dealtom

Результаты исследования влияния повышенной концентрации МУНТ в смеси с электропроводным техническим углеродом П278Э (рисунок 6) и в смеси с высокодисперсным техническим углеродом N330 (рисунок 7) (при сохранении постоянной суммарной концентрации МУНТ и ТУ постоянной 35 масс.ч., контрольный образец содержит 35 масс. ч. только технического углерода) показали повышение электропроводности на высоком уровне для резин, содержащих МУНТ 1 и МУНТ 2. С электропроводным техническим углеродом П278Э электропроводность резины достигает $48 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ и $50 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ (МУНТ 2 и МУНТ 1 соответственно), с высокодисперсным техническим углеродом N330 электропроводность резины достигает $15,6 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ и $18,51 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ (МУНТ 2 и МУНТ 1 соответственно).

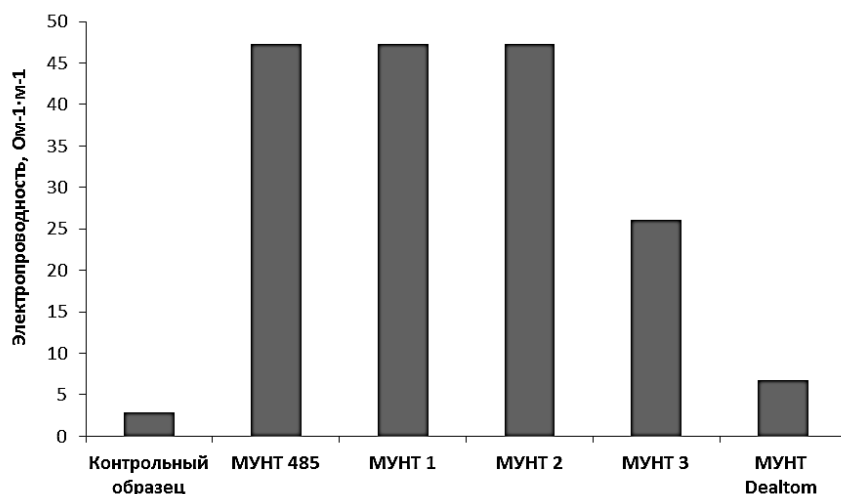


Рисунок 6 –
Зависимость
электропроводности
резин от вида
нанотрубок при
одинаковой
концентрации МУНТ
5 масс.ч. в составе с
ТУ П 278Э

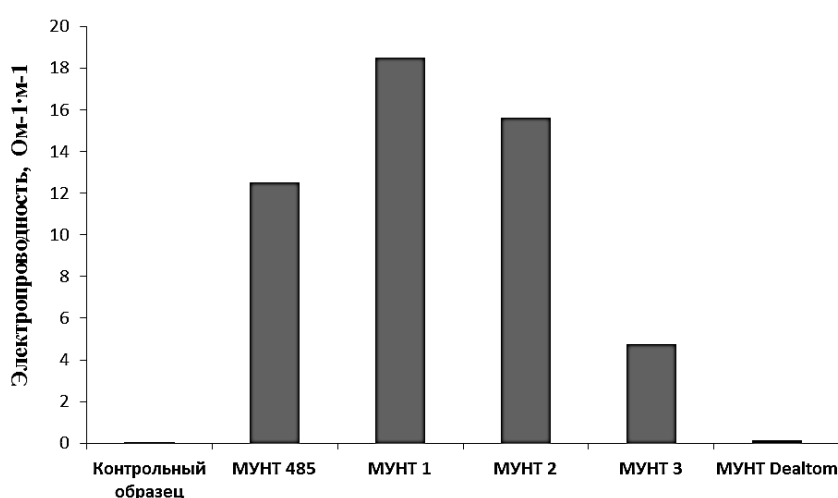


Рисунок 7 –
Зависимость
электропроводности
резин от вида
нанотрубок при
одинаковой
концентрации МУНТ
5 масс. ч. в составе с
ТУ N330

Дальнейшее повышение концентрации МУНТ 1 в резине с электропроводным техническим углеродом П278Э и резине с техническим углеродом N330 показало возрастание электропроводности до 125 Ом⁻¹·м⁻¹ и до 131 Ом⁻¹·м⁻¹ при содержании ТУ N330 и ТУ П278Э соответственно (рисунок 8).

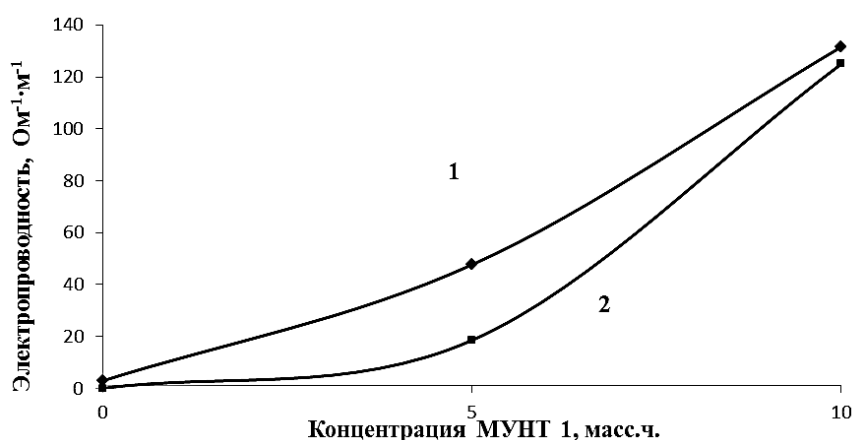


Рисунок 8 –
Зависимость
электропроводности
резин от концентрации
МУНТ 1 при
содержании ТУ: 1 – ТУ
П278Э, 2 – ТУ N330.

Последующее увеличение концентрации МУНТ 1 и МУНТ 2 до 15 масс.ч. показало возрастание электропроводности до 250 и 111 Ом⁻¹·м⁻¹ соответственно (рисунок 9).

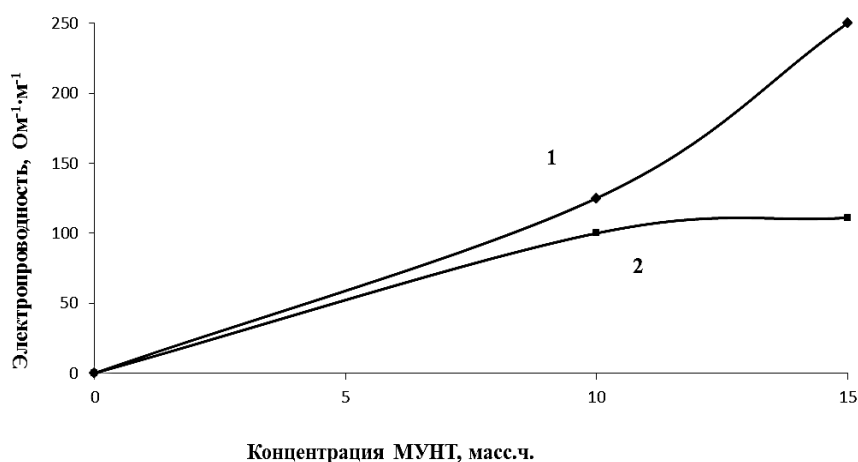


Рисунок 9 –
Зависимость
электропроводности
резин от концентрации
многостенных
углеродных нанотрубок
МУНТ 1 (1) и МУНТ 2
(2).

Электропроводность резины с МУНТ 2 выходит на плато, что свидетельствует о достижении максимума контактирующих частиц в резине и построении сплошной разветвленной структуры уже при содержании МУНТ 2 10 масс.ч. Дальнейшее увеличение концентрации не приводит к возрастанию электропроводности и снижению удельного объемного сопротивления.

Учитывая, что МУНТ 1 по сравнению с МУНТ 2 обладает наименьшим диаметром (таблица 1), то из этого следует, что на электропроводность резин в первую очередь влияет не технический углерод, а диаметр и удельная поверхность многостенных углеродных нанотрубок.

Подтверждением данного предположения является исследование влияния разных марок технического углерода на удельное объемное сопротивление резин при одинаковой концентрации МУНТ 2 10 масс. ч. (рисунок 10).

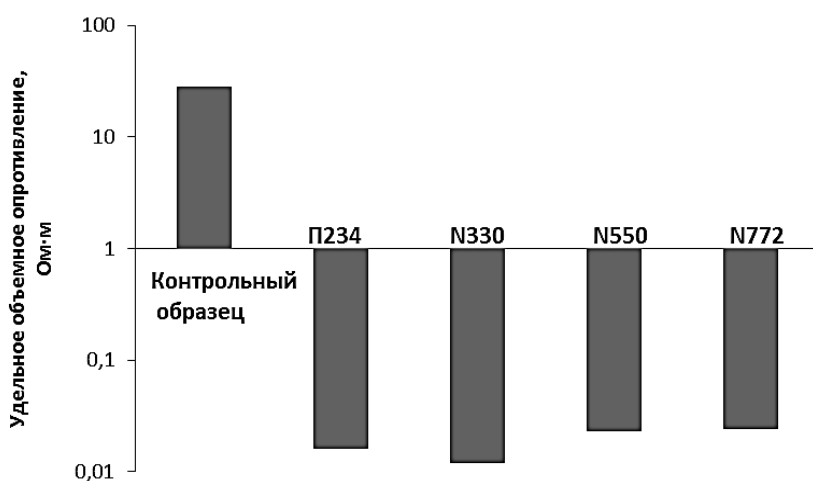


Рисунок 10 –
Зависимость удельного
объемного
сопротивления резин от
вида ТУ при
концентрации 10
масс.ч. многостенных
углеродных нанотрубок
МУНТ 2

При добавлении в резину МУНТ 2 в концентрации 10 масс.ч. удельное объемное сопротивление изменяется неодинаково, наименьшее значение наблюдается для образца N 330 (Рисунок 10).

В таблице 4 представлены электрофизические и физико-механические свойства резин на основе каучуков разной полярности при одинаковой концентрации 10 масс.ч. МУНТ 2

Таблица 4 – Электрофизические и физико-механические свойства резины на основе цис-изопренового каучука СКИ–3, бутадиен-нитрильного каучука БНКС – 40АМН и аморфного бутадиен метилстирольного каучука СКМС – 30АРК (состав N330 и МУНТ 2).

Марка каучука	Концентрация ТУ N330/МУНТ 2, масс.ч.	Показатели*				
		P, Ом·м	f ₃₀₀ , МПа	f ₁₀₀ , МПа	f _p , МПа	300%/100%
СКИ - 3	35,0/0	28,46	3,42	1,15	29,5	2,9
	25,0/10,0	0,01	8,85	3,16	28,1	2,8
БНКС-40АМН	40,0/0	-	2,70	0,94	15,8	2,87
	30,0/10,0	0,5	4,49	1,67	13,2	2,68
СКМС-30АРК	50,0/0	242,29	5,70	1,74	24,8	3,27
	40,0/10,0	0,023	10,7	3,52	23,7	3,03

*Примечание: P – удельное объемное сопротивление, Ом·м; f (100 %, 300 %) – условное напряжение при удлинении, МПа; f_p – условная прочность при растяжении, МПа; 300%/100% – степень усиления, %.

Следовательно, для изготовления электропроводных резин можно использовать каучуки разной полярности, но стоит отметить, что для достижения необходимой электропроводности необходимо добавление многостенных углеродных нанотрубок диаметром не более 10 нм и концентрацией не менее 10,0 массовых частей. Наиболее низкое удельное объемное сопротивление показала резина на основе СКИ – 3, в сравнении с другими видами каучука (СКМС – 30 АРК, БНКС – 40 АМН), хотя содержание технического углерода N330 25,0 масс.ч., что ниже чем в составе других каучуков.

На рисунке 11 представлены зависимости электропроводных, прочностных, эластичных и упругих свойств резины на основе синтетического цис – изопренового каучука СКИ - 3 от содержания МУНТ.

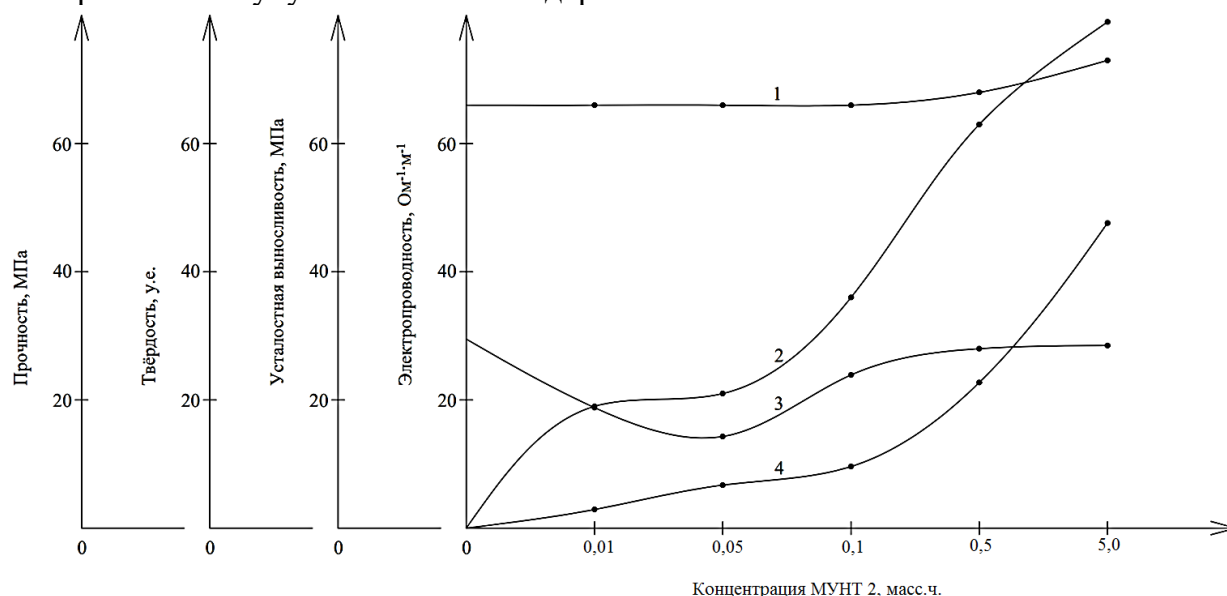


Рисунок 11 – Зависимость электрофизических, прочностных и упругих свойств резин от повышения концентрации многостенных углеродных нанотрубок, где 1 – твердость, у.е.; 2 – усталостная выносливость, МПа; 3 – прочность, МПа; 4 – электропроводность, Ом⁻¹·м⁻¹.

В резинах наполненных ТУ и МУНТ выявлены корреляции между электрофизическими и физико–механическими свойствами. При повышении

концентрации МУНТ 2 увеличивается электропроводность, прочность, усталостная выносливость, твердость.

Таким образом, эксплуатационные свойства резин на основе синтетического цис – изопренового каучука СКИ – 3, наполненных совместными системами «технический углерод и многостенные углеродные нанотрубки», не только не ухудшаются, а сохраняются постоянными или становятся лучше.

Выявлено, что увеличение концентрации многостенных углеродных нанотрубок МУНТ 1 с одновременным понижением концентрации технического углерода N330 приводит к образованию сплошной, непрерывной и разветвленной структуры в резине, что подтверждается резким повышением электропроводности, увеличением прочностных, эластичных и упругих свойств (рисунок 11).

В таблице 5 показаны значения электропроводности резин, наполненных только техническим углеродом, только многостенными углеродными нанотрубками и, наполненные совместными системами «ТУ + МУНТ».

Таблица 5 – Электропроводность резин на основе синтетического цис – изопренового каучука СКИ – 3.

Номер образцов	Состав наполнителей при постоянной концентрации 35 масс.ч.				
	ТУ N330 (35 масс.ч.)	МУНТ 1 (35 масс.ч.)	ТУ N330 + МУНТ1 (30+5 масс.ч.)	ТУ N330 + МУНТ1 (25+10 масс.ч.)	ТУ N330 + МУНТ1 (20+15 масс.ч.)
Электропроводность, Ом ⁻¹ ·м ⁻¹	0,035	-	18,51	125	250

Из таблицы 5 следует, что наполнение резины только техническим углеродом дает низкое значение электропроводности. Резина, наполненная только нанотрубками, не является проводящим материалом, а обладает изолирующими свойствами. Но при частичной замене технического углерода на МУНТ наблюдается резкое повышение электропроводности резины. Это свидетельствует о том, что именно многостенные углеродные нанотрубки образуют токопроводящую сеть, а технический углерод выполняет роль связующего агента для построения сплошной непрерывной структуры и способствует построению непрерывной токопроводящей сети.

Образование трехмерной сшитой структуры представлено в виде модели токопроводящей сети с дисперсией многостенных углеродных нанотрубок и технического углерода на рисунке 12.

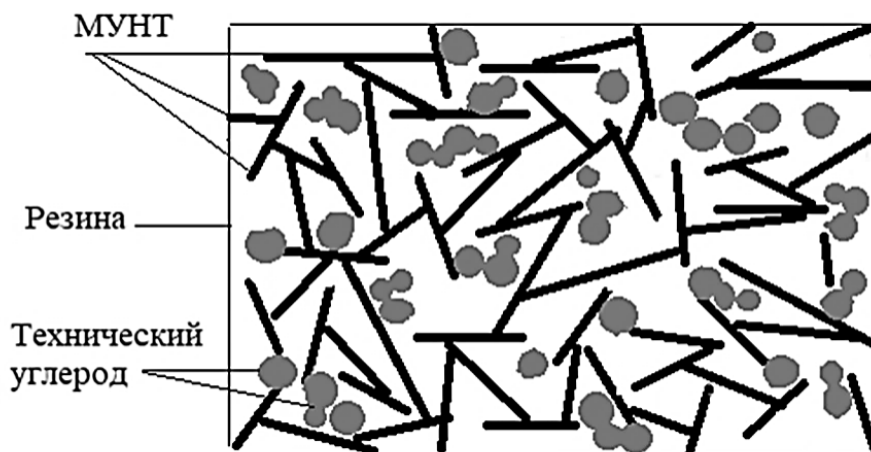


Рисунок 12 – Модель построения токопроводящей сети резины путем наполнения совместными системами «ТУ и МУНТ».

Обобщая результаты электрофизических исследований можно сделать выводы о следующем: удельная площадь поверхности многостенных углеродных и увеличение наполнения высоковязкой среды резиновых смесей до оптимальной концентрации 15,0 масс. ч. приводит к уменьшению числа межмолекулярных барьеров, которые необходимо преодолевать носителям тока при их направленном движении под действием внешнего электрического поля. Предполагается, что резина, наполненная нанотрубками и техническим углеродом, представляет собой многокомпонентную систему полисопряжения, в которой области с металлической проводимостью разделены изоляционными участками. Отмечено, что повышение концентрации многостенных углеродных нанотрубок и одновременное понижение концентрации технического углерода приводит к резкому повышению электропроводности резины.

В результате проведенных исследований были установлены компоненты токопроводящих резин, которые обеспечивают формирование оптимальных свойств:

- синтетический цис – изопреновый каучук СКИ – 3 (таблица 4), обеспечивающий наиболее высокую электропроводность резинам на его основе в сравнении с каучуками другого вида;
- технический углерод N330, способствующий построению непрерывной токопроводящей сети и обеспечивающий сохранение баланса физико-механических свойств (рисунок 10);
- многостенные углеродные нанотрубки МУНТ 1 и МУНТ 2, максимально повышающие электропроводность резин и сохраняющие их прочностные свойства.

Дополнительно проведен сравнительный анализ полученных результатов с мировыми достижениями ученых, а также с требованиями, предъявляемыми к электропроводным резинам в различных областях промышленности (таблица 6).

Таблица 6. Сравнительный анализ полученных результатов

Наименование показателей	Требования к электропроводным резинам ЗИПСИЛ РЭП-01 (ТУ 2512-001-24624998-2014) РФ	Токопроводящая резина СП-45 (производитель ООО НТЦ "Резина - Подольск")	Токопроводящая резина (производитель Китай, 2020 год)	Результат исследований
Удельное объемное сопротивление, Ом·м	не более 0,01	$0,5 \cdot 10^2 - 3 \cdot 10^2$	0,004	0,004
Твердость у.е.,	не менее 60 у.е	75 - 85	-	68 – 73
Условная прочность при растяжении, МПа	не менее 3,0	не менее 10,0	4,5	27,0 – 28,0

По сравнению с предложенными ранее образцами резин (таблица 6) полученная в данной работе образцы резин имеют сопоставимое удельное сопротивление (производитель Китай), при этом условная прочность при растяжении имеет более высокое значение.

Таким образом, определен оптимальный состав резины, включающий 15,0 масс. ч. МУНТ 1 и 20 масс. ч. высокодисперсного технического углерода технического углерода марки N330, обеспечивающий снижение удельного объемного сопротивления резины на основе синтетического цис-изопренового каучука СКИ – 3 до 0,004 Ом·м., аналогичный оптимальный состав с МУНТ 2 – снижение удельного объемного сопротивления до 0,009 Ом·м, и сохраняющий высокими физико – механические свойства. (твердость 68 – 73 у.е., условная

прочность 27,0 – 28,0 МПа, усталостная выносливость 79 – 105 МПа соответственно).

Основные выводы и результаты работы

1. Исследованы вулканизационные и упруго - прочностные свойства резин и выявлено влияние многостенных углеродных нанотрубок с удельной поверхностью от 115 до 328 м²/г на расположенность к преждевременной вулканизации и незначительное снижение скорости вулканизации образцов резин с 4,45 до 3,84 мин. Отмечено снижение удельной прочности при растяжении образцов резин, наполненных нанотрубками с диаметром меньше 10 нм и в диапазоне концентраций 0,01 - 0,5 масс.ч. При повышении концентрации до 5,0 масс.ч. возрастают показатели прочности и степень усиления резин. Твердость резин повышается пропорционально увеличению концентрации МУНТ с 66 до 72 у.е.

2. Исследованы динамические свойства резин при осциллирующей нагрузке, установлено повышение модуля упругости резин E' в 6,5 раз, небольшое повышение гистерезисных потерь при воздействии циклических деформаций, увеличение температурного периода эксплуатации в высокоэластичном состоянии при повышенных концентрациях нанотрубок. При оценке степени структурированности наполнителей в резине при сдвиге отмечено лучшее взаимодействие наполнитель-полимер в образцах резин с МУНТ 2 при малых концентрациях.

3. При исследовании влияния полярности каучуков на электропроводность резин, наполненных одинаковыми концентрациями нанотрубок, установлено, что резина на основе неполярного каучука БНКС – 40 АМН обладает удельным объемным сопротивлением в 50 раз выше, чем резина на основе полярного каучука СКИ – 3. Удельное объемное сопротивление резин на основе СКИ -3 и СКМС – 30 АРК находится практически на одинаковом уровне. Установлено, что наименьшее удельное сопротивление имеет образец резины с ТУ N330 в сравнении с техническим углеродом других марок при одинаковой концентрации МУНТ.

4. По результатам электрофизических испытаний выявлена концентрационная зависимость показателей проводимости резин от содержания наполнителя. Установлено, что наилучшей проводимостью обладают резины на основе СКИ - 3, содержащие МУНТ 1 и МУНТ 2. Электропроводность резины, наполненной (15,00 масс. ч.) МУНТ 1 и МУНТ 2 и (20,00 масс.ч.) технического углерода N330 увеличивается с 0,035 до 250 Ом⁻¹ · м⁻¹ в сравнении с контрольным образцом (содержание ТУ 35,0 масс.ч).

5. На основе изученных физико-механических и электрофизических свойств резин, установлено повышение твердости, прочности, усталостной выносливости. Установлено, что на повышение электропроводности влияют именно многостенные углеродные нанотрубки, а технический углерод служит местами соединений между нанотрубками и способствует образованию сплошной токопроводящей сети.

6. На основании полученных результатов исследований рецепт резиновой смеси на основе синтетического цис-изопренового каучука СКИ - 3, содержащей совместные системы немодифицированных углеродных нанотрубок и технического углерода, применяется в производстве электропроводных резин в ООО «Омсктехуглерод».

Список используемой литературы

1. Меньшикова, И. П. Композиционные материалы на основе полианалина и полиамидных матриц, их структура и свойства : специальность 02.00.06 - высокомолекулярные соединения, химические науки : автореф. дис. канд. хим. наук / И. П. Меньшикова ; Моск. гос. ун-т им. М.В. Ломоносова. – М., 2009. – 25 с.
2. Василенок, Ю. И. Предупреждение статической электризации полимеров. / Ю. И. Василенок. – 2-е изд., перераб. – Л. : Химия : Ленингр. отд-ние, 1981. – 209 с. : ил.; 21 см.
3. Помогайло А. Д. Наночастицы металлов в полимерах / А. Д. Помогайло, А. С. Розенберг, И. Е. Уфлянд. - М. : Химия, 2000.– 672 с. : ил., портр. ; 22 см.; ISBN 5-7245-1107-X.
4. Шевченко В. Г. Процессы переноса в электропроводящих дисперсно-наполненных полимерных композитах / В. Г. Шевченко, А. Т. Пономаренко // Успехи Химии. – 1983. – Т.52. – вып.8. – С.1336–1349.
5. Song, P. Stretchable conductor based on carbon nanotube/carbon black silicone rubber nanocomposites with highly mechanical, electrical properties and strain sensitivity / P. Song, J. Song, Y. Zhang. – DOI: <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2020.107979> // Composites Part B: Engineering. – 2020. – P. 107979. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1359836820300470> (date accessed: 05.10.2020).
6. Кахраманов, Н. Т. Наноструктурированные композиты и полимерное материаловедение / Н. Т. Кахраманов, А. Г. Азизов, В. С. Осипчик, У. М. Мамедли, Н. Б. Арзуманова // Пластические массы. – 2016. – №. 1–2. – С. 49-57
7. Bose, S. Assessing the Strengths and Weaknesses of Various Types of Pre-treatments of Carbon Nanotubes on the Properties of Polymer/carbon Nanotubes Composites: A Critical Review / S. Bose, R. A. Khare, P. Moldenaers. – DOI: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2010.01.044> // Polymer. – 2010. – Vol. 51, no. 5. – P. 975–993. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386110000832> (date accessed: 05.10.2020).
8. Bokobza, L. Mechanical, Electrical and Spectroscopic Investigations of Carbon Nanotube-Reinforced Elastomers / L. Bokobza. – DOI: <https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2008.10.001> // Vibrational Spectroscopy. – 2009. – Vol. 51, no. 1. – P. 52–59. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0924203108001732> (date accessed: 05.10.2020).
9. Bokobza, L. Mechanical and AFM Investigations of Elastomers Filled with Multiwall Carbon Nanotubes / L. Bokobza, B. Bresson, G. Garnaud, J. Zhang. DOI: <https://doi.org/10.1080/15685543.2012.712486> // Composite Interfaces. – 2012. – Vol.19, no. 5. – P. 285–295. – URL: <https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/15685543.2012.712486> (date accessed: 05.10.2020).
10. Cataldo, F. MWCNTs Elastomer Nanocomposite, Part 1: The Addition of MWCNTs to a Natural Rubber-Based Carbon Black-Filled Rubber Compound / F. Cataldo, O. Ursini, G. Angelini. DOI: <https://doi.org/10.1080/15363830802515907> // Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures. – 2009. – Vol. 17, no.1. – P. 38–54. – URL: <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/15363830802515907> (date accessed: 05.10.2020).
11. Cataldo, F. MWCNTs Elastomer Nanocomposite, Part 2: The Addition of MWCNTs to an Oil-Extended SBR-Based Carbon Black-Filled Rubber Compound / F.

Cataldo, O. Ursini, G. Angelini. DOI: <https://doi.org/10.1080/15363830802515923> // Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures. – 2009. – Vol. 17, no. 1. – P. 55–66. – URL: <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/15363830802515923> (date accessed: 05.10.2020).

СПИСОК РАБОТ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в рецензируемых журналах ВАК:

1. Митряева, Н. С. Влияние смеси многостенных углеродных нанотрубок DEALTOM с техническим углеродом на свойства эластомерного композита / Н. С. Митряева, А. В. Мышлявцев, С. С. Акименко, А. В. Зубарев // Каучук и резина. 2017. Т.76 № 3 – М. : ООО Издательство «КАУЧУК И РЕЗИНА». – 2017. – С. 148–151.

2. Митряева, Н. С. Динамические свойства эластомерных композитов, наполненных многостенными углеродными нанотрубками / Н. С. Митряева, А. В. Мышлявцев, Е. А. Стрижак // Вопросы материаловедения. 2018. №3(95) – С. 137–145.

Статьи в рецензируемых журналах SCOPUS и Web of Science:

1. Mitryaeva, N. S. Influence of Multi-Walled Carbon Nanotubes in Carbon Black Mixture on Rubber Properties / N. S. Mitryaeva, S. S. Akimenko. – DOI: <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2016.07.674> // Procedia Engineering. – 2016. – Vol.152. – P. 689-693. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S18777-05816320860?via%3Dihub> (date accessed: 05.10.2020).

2. Mitryaeva, N. S. Influence of Multi-Walled Carbon Nanotubes in Carbon Black Mixture on Rubber Properties / N. S. Mitryaeva, S. S. Akimenko. – DOI: <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2016.07.674> // Procedia Engineering. – 2016. – Vol.152. – P. 689-693. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1877705816-320860?via%3Dihub> (date accessed: 05.10.2020).

7. Mitryaeva, N. S. Study of the Effect of Multiwall Carbon Nanotubes on Dynamic, Vulcanizing, Physical and Mechanical Properties of Elastomer Composites / N. S. Mitryaeva, A. V. Myshlyavtsev, E. A. Strizhak. – DOI: <https://doi.org/10.1063/1.5051936> // AIP Conference Proceedings. AIP Publishing. – 2018. – vol. 2007, no. 1. – P. 040009. – URL: <https://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.5051936> (date accessed: 05.10.2020).

Патенты:

1. Патент № 26669090 Российская Федерация, МПК C08L 21/00; C08K 3/04; B82Y 30/00. Полимерные композиции, содержащие нанотрубки: № 2016145357 : заявл. 18.11.16 : опубл. 08.10.18 / Мышлявцев А.В., Шалай В.В., Акименко С.С., Митряева Н.С. ; заявитель ОмГТУ – 30 с.: ил. – Текст непосредственный.

Тезисы в материалах конференции:

1. Динамика систем, механизмов и машин: Материалы IX междунар. научно - технич. конф. – Омск: ОмГТУ, 2014. – Кн. III. – С. 89 – 91.

2. Современная химическая физика / XXVI Симпозиум, сб. тезисов (Туапсе, 20.09 – 01.09. 2014 г.) – Туапсе, 2014. – С. 277.

3. Математическое моделирование в естественных науках: Материалы XXIII Всероссийской школы – конф. мол. уч. и студ. – Пермь: 2014. – Т. 1. – С. 162–164.

4. Техника и технология нефтехимического и нефтегазового производства: материалы 5-й междунар. науч. – практич. конф. (Омск, 25–30 апр. 2015 г.). – Омск: Изд-во ИНТЕХ, 2015. – С.116–117.

5. Техника и технология нефтехимического и нефтегазового производства : матер. 5-й междунар. науч. – практич. конф. (Омск, 25–30 апр. 2015 г.). – Омск: Изд-во ИНТЕХ, 2015. – С.115–116.

6. Резиновая промышленность: сырье, материалы, технологии: материалы XX юбилейной научно–практич. конф.– М. : НИИШП, 2015. – С. 86–88.

7. Современная химическая физика / XXVI I Симпозиум: сб. тезисов (Туапсе, 20.09 – 01.10. 2015 г.) – Туапсе, 2015. – С. 267.

8. Техника и технология нефтехимического и нефтегазового производства: материалы VI междунар. научно–техн. конф. Омск, 2016 г. – Омск: Изд-во ОмГТУ, 2016. – С.134–135.

9. Современная химическая физика / XXVIII Симпозиум: сб. тезисов (Туапсе, 19 – 30 сентября 2016 г.) – Туапсе, 2016. – С. 287

10. Техника и технология нефтехимического и нефтегазового производства: материалы VII междунар. научно–техн. конф. (Омск, 24 – 26 апреля 2017 г.) Омск, 2017 г. – Омск: Изд-во ОмГТУ, 2017. – С. 158–159.

11. Техника и технология нефтехимического и нефтегазового производства: материалы VIII междунар. научно–техн. конф. (Омск 26 фев. – 2 мар. 2018 г.). – Омск: Изд-во ОмГТУ, 2018 г. – С. 179–180.

12. Современная химическая физика / XXX Симпозиум: сб. тезисов (Туапсе, 16 – 27 сентября 2018 г.) – Туапсе, 2018. – С. 251

Глубокую признательность и почтение автор выражает **Галине Ивановне Раздьяконовой**, принимавшей при жизни непосредственное участие в диссертационной работе.

Автор выражает признательность и благодарность за всестороннюю поддержку при выполнении работы и содержательные консультации научному руководителю А.В. Мышлявцеву.

Автор выражает благодарность за содержательные консультации И.А. Кировской, Е.В. Мироновой, а также всем соавторам публикаций.