

Проблемы усиления полимерных матриц дисперсными наполнителями и создания высокопрочных композиционных материалов

Problems of polymer matrix reinforcement with dispersed fillers and creation of high-strength composite materials

Д.С. РЕЗНИЧЕНКО, И.Д. СИМОНОВ-ЕМЕЛЬЯНОВ, С.В. РЕЗНИЧЕНКО

D.S. REZNICHENKO, I.D. SIMONOV-EMEL'YANOV, S.V. REZNICHENKO

МИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова),

Москва, Россия

MIREA – Russian Technological University (Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies), Moscow, Russia

svrezn@gmail.com

Рассмотрены основные этапы развития представлений о процессах, приводящих к усилению дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов (ПКМ). Представлены последние экспериментальные данные о структуре наполненных ПКМ, сформулированы представления о механизме их усиления. Показана перспективность применения дешевых природных минералов в качестве усиливающих наполнителей полимерных матриц при условии образования прочных химических связей на границе полимер – наполнитель.

Ключевые слова: полимерные дисперсно-наполненные композиционные материалы, усиление, наполнители

The main stages of the development of ideas about the processes leading to the strengthening of dispersed-filled polymer composite materials (PCM) are considered. The latest experimental data on the structure of filled PCM are presented, and ideas about the mechanism of their strengthening are formulated. The prospects of using inexpensive natural minerals as strengthening fillers for polymer matrices are shown, provided that strong chemical bonds are formed at the polymer-filler interface.

Keywords: polymer dispersed-filled composite materials, reinforcement, fillers

DOI: 10.35164/0554-2901-2025-04-48-52

К полимерным композиционным материалам (ПКМ), как известно, относят полимерные материалы, для которых характерна гетерогенная фазовая структура. Непрерывной дисперсионной средой в ПКМ является полимерная матрица, в которой в виде дисперсной фазы распределены твердые, жидкие или газообразные наполнители различной природы. В зависимости от того, в каком физическом состоянии – стеклообразном или высокоэластическом – находятся ПКМ в условиях эксплуатации, их относят либо к пластикам, либо к эластомерам. Влияние дисперсных наполнителей на прочность ПКМ, входящих в эти две большие группы, существенно различается.

Для ПКМ, являющихся пластиками, прочность определяется, в основном, прочностью самих полимеров, находящихся в стеклообразном или кристаллическом состоянии. Это обусловлено высоким уровнем межмолекулярного взаимодействия в пластиках, приводящим к снижению подвижности сегментов макромолекул и к потере способности к высокоэластическим обратимым деформациям при температурах ниже температуры их стеклования.

Работа, которую необходимо затратить на преодоление сил межмолекулярного взаимодействия в процессе деформации, приводящей к разрушению пластика, сопоставима с работой, которую необходимо затратить для разрыва химических связей в макромолекулах. Для эластомерных композиционных материалов (ЭКМ) прочность в большей степени зависит от присутствия в них усиливающих (упрочняющих) наполнителей, в качестве которых обычно применяются высокодисперсные наполнители – технический углерод (ТУ) и диоксид кремния. Введение в эластомерную матрицу усиливающих наполнителей позволяет в 3–5 и более раз увеличить их прочность при растяжении. Возникает вопрос: почему использование твердых наполнителей, которые не влияют на уровень межмолекулярного взаимодействия полимеров (температура стеклования ЭКМ при введении усиливающих наполнителей практически не изменяется) и сохраняют высокоэластичность материалов, приводит к усилению, т.е. упрочнению эластомерных материалов?

Этот вопрос уже более ста лет интересует исследователей всего мира, так как ответ на него очень важен для поиска путей улучшения прочностных свойств полимерных материалов, определяющих эксплуатационную надежность и долговечность изделий из них. Несмотря на огромное количество публикаций в научно-технической литературе, споры относительно механизма усиления полимерных материалов продолжают до сих пор. Сложность исследования закономерностей усиления полимерных материалов заключается в том, что, помимо проявления усиливающего эффекта, дисперсные частицы наполнителя могут являться концентраторами напряжений, что приводит к ухудшению прочностных свойств полимерных материалов. Существенный вклад в развитие представлений о механизме усиления полимерных композиционных материалов, и прежде всего – эластомерных материалов, был внесен советскими учеными Б.А. Догадкиным, В.Е. Гулем, С.С. Воюцким и их учениками, работавшими в 30–60-х годах прошлого века в Московском институте тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова (МИТХТ), который отмечает в этом году славный 125-летний юбилей. В связи с этим событием весьма важным представляется напомнить историю развития основных представлений об усилении эластомерных материалов дисперсными наполнителями, так как последнее время на Западе стали забывать о выдающейся роли советских ученых в исследовании этого явления.

Первое применение технического углерода в качестве наполнителя полимерного материала относится к 1904 году, когда в Великобритании был выдан патент на использование армированного кордом эластомерного материала для производства автомобильных шин на основе натурального каучука, наполненного техническим углеродом [1]. Несколько позже компанией B.F. Goodrich в США началось производство шин из такого материала для автомобилей Ford. С тех пор технический углерод остается основным усиливающим наполнителем в резиновой промышленности, а использование армирующего волокнообразного материала для улучшения прочностных и других эксплуатационных свойств эластомерных материалов стало первым примером промышленного

применения такого рода полимерных композитов. Еще большее значение технический углерод как усиливающий наполнитель ЭКМ приобрел после организации в Советском Союзе в 1931 году первого в мире промышленного производства синтетического каучука. Для резин на основе синтетических каучуков, особенно некристаллизующихся, усиливающее действие технического углерода проявлялось в значительно большей степени, чем для резин на основе натурального каучука, способного к самоусилению за счет ориентационной кристаллизации в процессе деформации, что стало понятно несколько позднее.

В 30-е годы объяснить усиливающее действие ТУ на ЭКМ представлялось довольно сложной задачей, ведь даже сами представления о высокомолекулярной природе натурального каучука и полученных к тому времени первых синтетических полимеров были впервые сформулированы лауреатом Нобелевской премии австрийским ученым Германом Штаудингером только в 1920 году. Они не были общепризнанными, и до конца 20-х годов подвергались серьезной критике со стороны известных химиков того времени.

Тем не менее, в эти годы были установлены основополагающие факты о том, что для усиленных дисперсными наполнителями эластомерных материалов характерен существенный рост гистерезисных потерь и ярко выраженные эффекты Патрикеева-Маллинза (размягчение эластомерного материала после цикла растяжение–сжатие) и Пейна (зависимость действительной составляющей комплексного динамического модуля от величины деформации при динамическом режиме нагружения). В начале 50-х годов Б.А. Догадкиным и А.И. Лукомской был предложен механизм усиления эластомерных материалов техническим углеродом, в соответствии с которым для процесса усиления необходимо существование на межфазной границе каучук–наполнитель «ослабленных физических связей» [2]. По их мнению, одновременное разрушение большого числа физических межфазных связей приводит к росту работы разрушения вследствие увеличения пути разрастания трещин, которое наблюдается в виде узловатого раздира на поверхности разрушения. При этом большое значение придавалось наличию цепочечных структур ТУ, по которым передается рост трещин и на которых происходит ориентация макромолекул.

Выводы о влиянии слабых физических связей на прочность позже были подтверждены Маллинзом на основе полученных им экспериментальных данных [3].

По мнению А. Пейна, детально исследовавшего изменение действительной составляющей комплексного модуля упругости эластомерного материала от величины деформации, при деформации полимерных материалов происходит разрушение непрерывных сажевых структур, образованных из первичных агрегатов сажевых частиц за счет связывания их между собой силами Ван-дер-Ваальса, то есть теми же слабыми физическими связями. Наличие этих структур, по его мнению, является одним из важнейших факторов, повышающих прочность наполненных ЭКМ.

С точки зрения адгезионной теории усиления, предложенной С.С. Воюцким, повышенная прочность резин, содержащих цепочечные структуры наполнителя, объясняется не взаимодействием частиц наполнителя непосредственно друг с другом, а наличием между ними макромолекул полимера, которые прочно связывают между собой, по крайней мере, две частицы наполнителя [4]. Однако мнения ученых о том, какие связи между каучуком и наполнителем играют более важную роль в упрочнении резин, лабильные физические или прочные химические, разделились.

Исследование влияния различных видов наполнителей на физико-механические свойства эластомерных материалов привело к пониманию, что важнейшим фактором, определяющим высокий уровень усиливающего действия ТУ, является размер частиц (удельная поверхность).

В те годы многие исследователи считали, что усиление ЭКМ обеспечивают прочные химические связи на межфазной границе каучук-наполнитель. Это утверждение строилось на том, что в производстве резин тогда в основном использовался диффузионный газовый технический углерод, на поверхности которого было обнаружено небольшое количество кислородсодержащих групп, способных образовывать химические связи с макромолеку-

лами каучука в процессе его вулканизации. Однако, начиная с 60-х годов прошлого века, когда было освоено производство печного технического углерода из жидкого углеводородного сырья, у которого содержание полярных функциональных групп было на два порядка меньше, чем у диффузионного газового, началось новый этап на пути понимания механизма усиления. Было установлено, что использование печных марок ТУ при корректировке вулканизирующей системы также позволяет получать высокопрочные вулканизаты. Таким образом, если прочные химические связи на границе ТУ-каучук и имеют место, то их концентрация чрезвычайно мала. Более того, было показано, что увеличение химического взаимодействия на границе каучук – технический углерод за счет образования большего количества межфазных химических связей не приводит к существенному росту прочности ЭКМ или даже снижает ее. Последнее является следствием того, что присутствующие в полимерной матрице частицы наполнителя являются концентраторами напряжений, возникающих в процессе деформирования материала и приводящих к снижению его прочности.

В этот период времени было также установлено, что усиление ЭКМ происходит лишь в тех случаях, когда развиваются процессы ориентации макромолекул, как известно, приводящие к упрочнению полимерных материалов. Чем больше степень ориентации макромолекул, тем больше упрочнение полимерной матрицы при растяжении.

Так, в монографии Ю.С. Зуева [5, с. 66] отмечается, что при разрушении полимеров в застеклованном состоянии, когда деформации при разрушении малы, эффект ориентационного упрочнения отсутствует, и наблюдается разупрочнение материала в присутствии наполнителя, вследствие увеличения в материале концентраторов напряжения. Аналогичные закономерности наблюдаются и для пластиков. С увеличением у полимерной матрицы относительной деформации при разрыве упрочнение возрастает. Для хрупких полимерных матриц с высоким модулем упругости и малой деформацией (например, полистирольных) получить усиление практически не удается при использовании частиц наполнителя различного диаметра (удельной поверхности) [6].

В эти же годы появилось множество работ, посвященных исследованию влияния связанного каучука на процессы усиления эластомерных материалов, которые были обобщены в ряде монографий советских [5, 7, 8] и зарубежных исследователей [9].

Следующий период развития представлений о механизме усиления был связан с применением кремнийорганических межфазных сшивающих агентов (аппретов), образующих прочные химические связи на границе каучук – аморфный диоксид кремния. Успех промышленной реализации предложенного в патенте [9] способа улучшения эксплуатационных свойств шин за счет использования аморфного диоксида углерода совместно с агентами сочетания в начале 90-х годов (разработка «зеленых» шин) был настолько впечатляющим, что это привело к огромному числу публикаций, посвященных исследованию особенностей процесса получения таких ЭКМ, их структуры и свойств, способствовавших углубленному пониманию механизма усиления ЭКМ дисперсными наполнителями. Получили дальнейшее развитие представления о структурно-дисперсных параметрах наполнителей и их особенностях при введении в резиновые смеси (первичные агрегаты, первичные и вторичные агломераты), методах их исследования. Были получены данные о типах и концентрациях функциональных групп на поверхности наполнителей, о разных структурах, образующихся при смешении каучуков с наполнителями (связанный, окклюдированный каучук), о сеточных структурах, образуемых сшивающими наполнителями, и их влиянии на свойства ЭКМ. Результаты этих работ обобщены в ряде монографий, вышедших в последние годы [10–12].

Стало понятным, что для усиления полимерных материалов необходимо выполнение трех основных условий:

- наличие определенного уровня взаимодействия (адгезия) на границе полимер–наполнитель;
- наличие в полимерном материале слабых физических связей, способствующих диссипации перенапряжений;
- наличие условий для ориентации макромолекул в процессе деформации полимерного материала.

Использование межфазных сшивающих агентов, образующих прочные химические связи на границах каучук–наполнитель и приводящих к получению высокопрочных ЭКМ, показывает, что первое из трех упомянутых выше условий, необходимых для усиления эластомерных материалов, может быть обеспечено как физическими, так и химическими межфазными связями. Для усиления эластомерных материалов на основе неполярных каучуков с высоким уровнем взаимодействий с неполярной поверхностью ТУ, по всей вероятности, достаточно только физических связей. В случае низкого уровня взаимодействия неполярных каучуков с полярной поверхностью аморфного диоксида кремния для достижения высокой прочности необходимо образование дополнительных химических межфазных связей. Важно достигнуть определенного уровня взаимодействия на границе раздела фаз, позволяющего противостоять разрушению этой границы под действием напряжений, возникающих при деформации материала. Однако наличие слабых физических связей является обязательным и в случае применения межфазных сшивающих агентов.

В соответствии с современными представлениями, на усиление эластомерных материалов влияет ряд факторов, представленных на рис. 1:

- гидродинамический эффект, повышающий вязкость полимерных композиций и энергию, затрачиваемую на их деформацию;
- вулканизационная сетка, образующая поперечные связи между макромолекулами;
- взаимодействия каучук–наполнитель, приводящие к образованию связанного каучука;
- взаимодействия между агрегатами первичных структур наполнителей, приводящие к образованию агломератов, формирующих единую пространственную структуру.

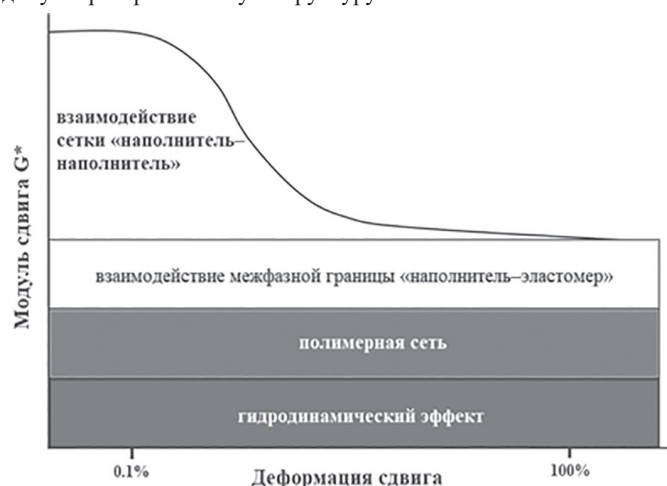


Рис. 1. Основные факторы, определяющие величину модуля сдвига ЭКМ.

Эти же факторы, за исключением сетки поперечных связей, должны влиять и на прочность пластиков, в которых, в отличие от эластомеров, на прочность материалов оказывают влияние не прочные поперечные химические связи, а высокий уровень межмолекулярного взаимодействия.

Если роль первых трех факторов в процессах усиления полимерных материалов ни у кого не вызывает сомнения, то о роли сетки наполнитель–наполнитель, существованием которой объясняют резкое возрастание эффекта Пейна в наполненных эластомерных материалах, до настоящего времени нет единого мнения. Ведь этот эффект можно объяснить и разрушением слабых связей на границе полимер–наполнитель. Несмотря на то, что во многих работах установлены факты образования агломератов наполнителей в эластомерной среде, особенно характерных для аморфного диоксида кремния, частицы которого могут соединяться между собой довольно прочными водородными связями, вклад таких связей в повышение прочности эластомерных материалов пока полностью не ясен. Более того, в работах японских исследователей [13] методом 3D просвечивающей электронной микроскопии удалось детально рассмотреть контакты между частицами усиливающих наполнителей в эластомерной матрице. Результаты исследования показывают наличие между контактирующими друг с

другом частицами наполнителя полимерных слоев толщиной не менее 3 нм для ТУ и не менее 1,3 нм – для диоксида кремния. Полученные данные об образовании «полугибкой» сетки наполнителя через прослойку каучука подтверждаются и данными по исследованию структуры наполненных полимеров методами ультрамалоуглового рентгеновского и нейтронного рассеяния и синхротронного излучения. Кроме того, методом атомной силовой микроскопии было установлено наличие трех слоев вокруг частиц наполнителя с разными модулями упругости. Первый слой, контактирующий с поверхностью ТУ, имеет модуль упругости около 1 ГПа, второй – 60 МПа и третий – 8 МПа.

Таким образом, кластеры наполнителей в эластомерном материале образуются через прослойку связанного каучука, а прямой контакт наполнитель–наполнитель практически отсутствует. На указанных выше минимальных расстояниях, обнаруженных между частицами наполнителя, еще могут теоретически действовать ослабленные силы Ван-дер-Ваальса, и можно говорить об их влиянии на взаимодействие частиц наполнителей между собой. Однако вряд ли эти немногочисленные и ослабленные физические взаимодействия между агрегатами наполнителя из-за удаленности их друг от друга за счет прослойки полимера будут оказывать сильное влияние на прочность ЭКМ.

Упомянутые выше экспериментальные данные, полученные с использованием самых современных методов исследования структуры ПКМ, подтверждают правильность сформулированных советскими учеными Б.А. Догадкиным, С.С. Воюжким и В.Е. Гулем основных условий, необходимых для реализации предложенного ими механизма усиления эластомерных материалов дисперсными наполнителями, еще в начале прошлого века. Это свидетельствует о высочайшем уровне профессиональных знаний и научной интуиции этих выдающихся ученых. Полученные в последние годы экспериментальные данные послужили основой для разработки различных моделей структуры ЭКМ с усиливающими наполнителями. Одна из таких моделей представлена на рис. 2 [13].

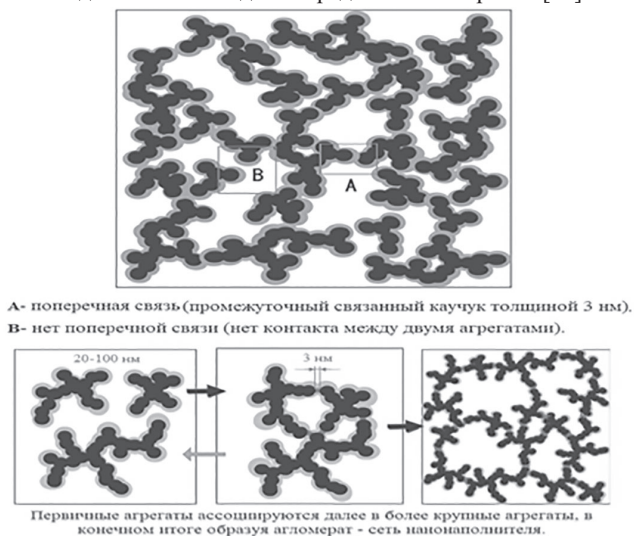


Рис. 2. Структура ЭКМ, усиленного активными наполнителями.

Прочность ЭКМ достигает предельного значения при условии, когда образуется, как это видно из рис. 2, непрерывный каркас из слоев полимера, окружающих частицы наполнителя, идентифицируемый по меньшей подвижности макромолекул и повышенному модулю упругости. Так как непосредственный контакт между частицами наполнителя в ЭКМ отсутствует, можно полагать, что слабые физические связи, о которых говорил Б.А. Догадкин, действительно образуются на межфазной границе каучук–наполнитель. Слой полимера с максимальным модулем упругости, непосредственно прилегающий к поверхности частиц наполнителя, по-видимому, и есть то место, в котором происходит разрушение слабых связей полимер–наполнитель в процессе деформации материала. Этот слой настолько мал по размерам, что не образует отдельной фазы в ее классическом понимании (с границей раздела), так как ни одна из попыток обнаружить такой слой с повышенной температурой стеклования не увенчалась успехом. Однако его действие по перераспределению напряжений распространяется на не-

которое расстояние от поверхности наполнителя, что проявляется в наличии второго полимерного слоя с меньшим модулем, который контактирует с макромолекулами, связанными с поверхностью наполнителя. Сочетание двух этих слоев, по-видимому, и является некоторым демпфером, который обеспечивает выравнивание перенапряжений, возникающих в вершине микротрещин, рост которых, как известно, в большинстве случаев и приводит к разрушению полимерного материала.

Можно полагать, что аналогичным образом должно происходить и усиление пластиков при наличии у них способности к вынужденной эластической деформации. Однако это предположение нуждается в экспериментальной проверке.

Изложенные выше представления о механизме усиления ставят вопрос, а нужна ли вообще цепочечная структура наполнителя для усиления, как это предполагал Б.А. Догадкин? Или можно получить высокопрочный материал с использованием изолированных друг от друга частиц наполнителя при условии формирования непрерывного каркаса, создаваемого за счет слияния усиливающих (более прочных) полимерных слоев вокруг частиц наполнителей в непрерывный каркас, несущий основную нагрузку при разрушении материала? И можно ли получить высокопрочные эластичные материалы с использованием, например, гораздо более дешевых природных минеральных наполнителей по сравнению с ТУ и аморфным диоксидом кремния? Работы, выполненные в последние годы на кафедре «Физики и химии материалов» им. Б.А. Догадкина, а затем на кафедре «Химии и технологии переработки пластмасс и полимерных композитов» МИТХТ им. М.В. Ломоносова после объединения этих кафедр, позволили установить следующие основные закономерности.

Введение кремнийорганического агента сочетания (аппрета) в резиновые смеси, содержащие минеральные природные наполнители с гидроксильными группами на поверхности (по аналогии с диоксидом кремния) приводит к снижению уровня взаимодействий типа наполнитель–наполнитель (уменьшению эффекта Пейна), повышению степени сшивания вулканизатов и на 30–45% повышает модуль и прочность вулканизатов при растяжении в зависимости от типа наполнителя. Эти эффекты возрастают с ростом содержания в наполнителях гидроксильных групп. Путем обработки природного каолина, который является природным алюмосиликатом, водным раствором щелочи удалось получить новый наполнитель, содержащий в 2–3 раза большее количество гидроксильных групп на поверхности по сравнению с исходным каолином. Его применение в резиновых смесях позволило еще больше увеличить степень сшивания и повысить прочность вулканизатов за счет увеличения количества межфазных химических связей на границе полимер–наполнитель (табл. 1).

Таблица 1. Физико-механические характеристики вулканизатов, содержащих модифицированный и немодифицированный каолины.

Ингредиент	Содержание ингредиентов, масс. ч.			
Бутадиен-стирольный каучук	100	100		
Бутадиен-нитрильный каучук			100	100
Сера	2,5	2,5	2,5	2,5
Сульфенамид Ц	1,5	1,5	1,5	1,5
Альтакс	0,7	0,7	0,7	0,7
ZnO	3	3	3	3
Стеариновая кислота	2	2	2	2
6PPD	2	2	2	2
TESPT (Si-69)	0	6	0	6
Исходный каолин	50	50	—	—
Модифицированный каолин	—	—	50	50
Физико-механические показатели				
M_{200} , МПа	3,3	5,0	5,2	10,2
σ_p , МПа	7,2	7,8	8,8	13,0
ε_p , %	419	325	328	248
$\Delta\sigma_p$, %	8,3		47,7	
ΔS , %	– 7,9		+ 7,2	
Степень набухания, %	144	113	131	99

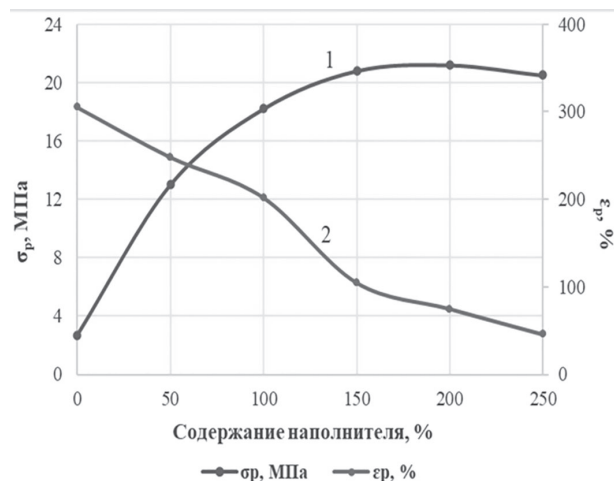


Рис. 3. Влияние содержания модифицированного каолина на основные физико-механические показатели ЭКМ.

Важно отметить, что использование агентов сочетания, снижающих уровень взаимодействий типа наполнитель–наполнитель и повышающих уровень взаимодействий типа наполнитель–полимер приводит, как следует из данных табл. 1, к снижению энергии разрушения эластомерных материалов на величину около 8% (ΔS). Такое же уменьшение энергии разрушения при использовании агентов сочетания наблюдается и для эластомерных материалов, содержащих аморфный диоксид кремния. Эти данные свидетельствуют о том, что вклад взаимодействий типа наполнитель–наполнитель в энергию разрушения эластомерных материалов составляет не менее 8%, так как наблюдаемое снижение происходит при одновременном увеличении энергии разрушения за счет образования межфазных химических связей. Действительно, как следует из данных табл. 1, увеличение содержания в модифицированном наполнителе гидроксильных групп в 2–3 раза приводит к росту энергии разрушения ЭКМ на 7%. Если допустить, что к такому же повышению привело применение межфазного сшивающего агента в случае использования немодифицированного каолина, то вклад взаимодействий типа наполнитель–наполнитель в энергию разрушения ЭКМ можно оценить примерно в 15%. Как видно из данных рис. 3, использование модифицированного каолина позволяет получать вулканизаты с прочностью, приближающейся к прочности ЭКМ, содержащих высокоактивные ТУ и аморфный диоксид кремния.

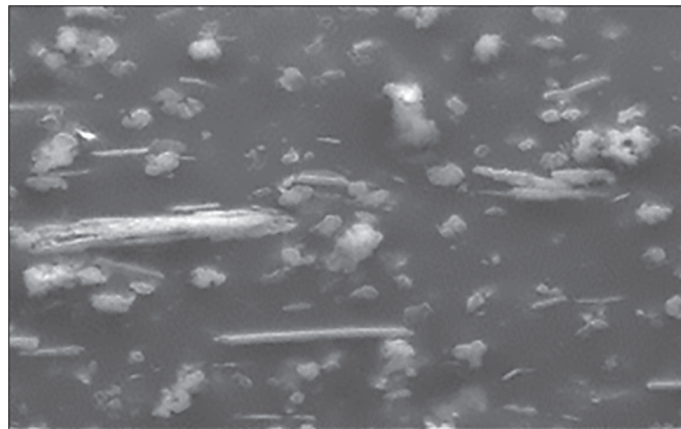


Рис. 4. Электронная микрофотография структуры ЭКМ, содержащего 50 масс.ч. модифицированного каолина на 100 масс.ч. бутадиен-нитрильного каучука.

При этом, как видно из рис. 4, модифицированный каолин имеет микронный размер частиц и не образует в эластомерной матрице ярко выраженных агломератов и цепочечных структур, характерных для высокодисперсного аморфного диоксида кремния.

Однако надо отметить, что если прочность выше 20 МПа достигается в вулканизатах при содержании традиционных усиливающих наполнителей уже около 50 масс.ч. на 100 масс.ч. каучука, то для достижения такой же прочности для вулканизатов с модифицированным каолином его содержание должно быть увеличено примерно в 3 раза по сравнению с традиционными уси-

ливающими наполнителями. Это обусловлено гораздо меньшей удельной поверхностью модифицированного каолина по сравнению с удельной поверхностью традиционных усиливающих наполнителей. Вулканизаты с модифицированным каолином уступают по величине относительного удлинения при разрыве вулканизатам с техническим углеродом и аморфным диоксидом кремния, так как имеют в своём составе значительно большую долю недеформирующегося наполнителя. Тем не менее, относительные удлинения таких резин в районе 100% вполне допустимы для многих видов резинотехнических изделий и резиновой обуви. Эти более дешёвые материалы должны найти практическое применение, тем более, что они, по сравнению с резинами, наполненными ТУ, имеют меньшие гистерезисные потери и большую динамическую выносливость.

Таким образом, полученные экспериментальные данные показывают возможность получения прочных эластомерных материалов за счёт усиления их наполнителями с частицами микронного размера, содержащими функциональные группы, способные образовывать прочные межфазные связи на границе раздела полимер–наполнитель. Это открывает новые пути к разработке высокопрочных ЭКМ с большим количеством дешёвых природных минеральных наполнителей, которыми, несомненно, богата наша страна.

Установленные основные закономерности процесса усиления эластомерных материалов позволяют предположить возможность усиления пластиков, способных к вынужденно-эластической деформации и, следовательно, к ориентационному упрочнению в случае достижения достаточного взаимодействия на границе полимер–наполнитель.

На исследование возможности такого усиления пластиков и будут направлены дальнейшие исследования, проводимые в институте тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова РТУ МИРЭА по использованию в полимерных композитах различных минеральных наполнителей.

Литература

1. H.J. Stern in *Vegnettes from the international Rubber Science Hall of Fame (1958–1988)*: 36 Major Contributors to Rubber Science, ed. by B. N. Zimmerman (Rubber Division, ACS, Acron, 1989), pp. 193–197. ISBN-13: 978-0912415048.
2. Догадкин Б.А., Лукомская А. И., ДАН СССР. 1953. Т. 88, №6. С. 1015–1018; Коллоидный журнал. 1953. Т.15, №3. С.183–187; №4. С. 259–270; Rubber Chemistry and Technology 1955, V. 28, №3. p. 881–884.
3. Муллинз Л. Структура и механические свойства наполненных резин // Каучук и резина. 1968. №7. С. 10–18.
4. Воюцкий С.С., Раевский В.Г., Ягнетинская С.М. Успехи коллоидной химии [Сборник статей / отв. ред. акад. П.А. Ребиндер и д-р хим. наук Г.И. Фуке]; АН СССР. Науч. совет по физ.-хим. механике и коллоидной химии. М.: Наука 1973. С. 339–347.
5. Зуев Ю.С. Разрушение эластомеров в условиях, характерных для эксплуатации. М: Химия. 1980. 288 с.
6. Харламова К.И., Селезнева Л.Д., Симонов-Емельянов И.Д. Оптимизация размеров частиц и параметров структуры для получения дисперсно-наполненных полимерных композитов с максимальной прочностью // Пластические массы. 2020. №9–10. С. 13–18. <https://doi.org/10.35164/0554-2901-2020-9-10-13-18>.
7. Липатов Ю.С. Физическая химия наполненных полимеров. М.: Химия. 1977. 304 с.
8. Гуль В.Е. Структура и прочность полимеров. М.: Химия. 1978. 3-е изд. перераб. и доп. 328 с.
9. Усиление эластомеров под ред. Дж Крауса. /перевод с английского под ред. К.А. Печковской. М.: Химия. 1968. 483 с.
10. Roland Rauline. Copolymer rubber composition with silica filler, tires having a base of said composition and method of preparing same. (Compagnie General des Establishment Michelin). Patent US 005227425A, Jul. 13, 1993; EP 0501227-B1, December 06, 1995.
11. Гришин Б.С. Теория и практика усиления эластомеров. Состояние и направления развития. Казань: КНИТУ/ 2016. 420 с. // Лань: электронно-библиотечная система. URL: <https://e.lanbook.com/book/102101> (дата обращения: 10.06.2025). ISBN 978-5-7882-1918-9.
12. Дорожкин В.П., Мохнаткина Е.Г., Земский Д.Н. Шины. Силанизация. Новосибирск: Академиздат, 2021. 410 с. ISBN 9785604580431.
13. Shinzo Kohjiya, Atsushi Katowice, Yuko Ikeda. Reinforcement of rubber. Visualization of nano filler and the Reinforcing mechanism. Springer Series on Polymer and Composit Materials. 2020. 188 p. DOI:10.1007/978-981-15-3789-9.