



На правах рукописи

Шитов Дмитрий Юрьевич

**Разработка наномодифицированных
полиолефинов**

05.17.06 – технология и переработка полимеров и композитов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Москва – 2015

Работа выполнена на кафедре технологии переработки пластических масс
Российского химико-технологического университета им. Д. И. Менделеева

Научный руководитель: кандидат технических наук, старший научный
сотрудник Кравченко Татьяна Петровна,
ведущий научный сотрудник кафедры
технологии переработки пластмасс Российского
химико-технологического университета им.
Д.И. Менделеева

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор
Абрамов Всеволод Васильевич, заместитель
Генерального директора ООО «Пластсупер»

кандидат технических наук, доцент
Скопинцев Игорь Викторович, заведующий
кафедрой «Полимерное машиностроение»
Московского государственного
машиностроительного университета

Ведущая организация: ОАО «Межотраслевой институт переработки
пластмасс – НПО «Пластик»

Защита состоится 30 сентября 2015 г. в _____ часов на заседании диссертационного
совета Д 212.204.01 при РХТУ им. Д. И. Менделеева (125047 г. Москва, Миусская пл.,
д. 9) в конференц-зале (ауд. 443).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре РХТУ
им. Д. И. Менделеева.

Автореферат разослан « ____ » 2015 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
Д 212.204.01



Биличенко Ю.В.

Общая характеристика работы

Актуальность работы. Полиолефины (ПО) являются наиболее крупнотоннажными, доступными и востребованными из всего ассортимента выпускаемых промышленностью полимеров, поэтому на протяжении последних десятилетий наблюдается устойчивый интерес к созданию новых типов композиционных материалов на их основе с улучшенными характеристиками.

Одним из способов улучшения технологических и эксплуатационных свойств полиолефинов является введение нанонаполнителей, часто показывающих высокую эффективность при относительно невысоком содержании в композиционном материале (КМ), что позволяет рассчитывать на значительную экономическую целесообразность такого подхода.

Хотя влиянию нанонаполнителей на отдельные свойства композитов на основе полиолефинов уделяется значительное внимание и достигнуты определённые успехи в данной области создания нанокomпозиционных материалов, однако отсутствуют результаты систематического исследования влияния нанонаполнителей на комплекс физико-механических, теплофизических, реологических, фрикционных свойств, устойчивость получаемых композитов к действию УФ излучения, что в известной степени ограничивает возможности внедрения в практику нанокomпозитов на основе полиолефинов. Недостаточно освещены и вопросы, связанные с объяснением влияния нанонаполнителей на структуру и свойства композиционных материалов с полиолефиновой матрицей. Поэтому проведение систематических исследований воздействия нанонаполнителей различной природы на совокупность физико-механических и технологических свойств композитов на основе полиолефинов представляет актуальную научно-техническую задачу.

Данная работа направлена на разработку комплексного подхода к получению нанонаполненных композитов на основе полиолефинов, систематическому исследованию их технологических и эксплуатационных свойств для создания материалов с повышенной прочностью, ударной вязкостью, теплостойкостью, термостойкостью, морозостойкостью, стойкостью к истиранию и действию УФ излучения.

Цель работы состоит в разработке и создании композиционных материалов на основе полиолефинов с нанодисперсными и волокнистыми наполнителями,

отличающихся высокими технологическими и эксплуатационными свойствами.

Для достижения указанной цели были сформулированы следующие **задачи работы**:

- проведение систематического, комплексного исследования влияния нанонаполнителей различной формы и свойств на физико-механические, реологические, структурные и теплофизические свойства композитов на основе полипропилена;
- выявление особенностей свойств базальтопластиков на основе полипропилена при введении в матрицу углеродных нанодобавок различных форм;
- разработка композиционных материалов на основе полиолефинов с улучшенным комплексом свойств.

Научная новизна диссертационной работы заключается в следующем:

- проведено систематическое исследование влияния наполнения углеродными нанодобавками на структуру и свойства композитов на основе полипропилена. Показано, что геометрическая форма, удельная поверхность и количество введенного нанонаполнителя оказывают существенное влияние на структуру композитов, комплекс их технологических и эксплуатационных свойств, причём эффект усиливается при воздействии ультразвука;
- разработаны методы оценки эффективности воздействия на комплекс свойств композитов с полипропиленовой матрицей для каждого вида использованных нанодобавок. Обнаружено, что наполнение полипропилена углеродными нановолокнами и частицами графенов позволяет значительно повысить ударную вязкость, прочность при разрыве и изгибе с сохранением высокого показателя текучести расплава, причем оптимальная степень наполнения углеродными нановолокнами составляет 1 мас.%, тогда как наполнение частицами графенов позволяет достичь близких показателей уже при их массовой доле 0,01 мас.%;
- установлено, что введение углеродных нанодобавок оказывает непосредственное воздействие на процесс кристаллизации полипропилена; природа нанодобавки влияет на изменение степени кристалличности и увеличение размеров кристаллитов, что непосредственно сказывается на повышении уровня свойств;
- установлена корреляция между теплофизическими свойствами и содержанием в полипропилене наноразмерных частиц разной структуры и протяженности

графитовых плоскостей, причем это особенно проявляется при наполнении малым количеством частиц графена;

- показана возможность более эффективного направленного регулирования физико-механических и технологических свойств полипропилена с получением гибридных композитов, содержащих базальтовое волокно и нанодобавки. Установлено, что в этом случае эффект упрочнения волокнистым наполнителем возрастает, особенно в условиях деформации изгиба.

Практическая значимость работы. На основании полученных научных результатов и проведенных исследований решена комплексная задача, включающая разработку методов получения наноуполненных композиционных материалов на основе полипропилена, оценки их технологических и эксплуатационных свойств и выпуска опытной партии композитов. Полученные композиционные материалы отличаются высокой ударной вязкостью и прочностью при изгибе при сохранении эластических свойств на высоком уровне. Существенно повышается ударная прочность для полипропилена, наполненного 0,01 мас.% частиц графенов, в том числе при пониженных температурах. Показано, что изменение свойств при воздействии УФ излучения, наблюдается в меньшей степени при введении в полипропилен углеродных наноуполнителей. Эффективность модификации частицами графенов подтверждается также для армированных базальтовым волокном композитов с полипропиленовой матрицей. Полученные результаты могут быть рекомендованы для производства конструкционных материалов, которые эксплуатируются в широком диапазоне температур и при повышенных ударных нагрузках в различных отраслях промышленности. Получены опытные партии композиционных материалов в НПП «Полипласт» и акт испытаний данных материалов, положительно оценивающий их физико-механические свойства. В акте представлены рекомендации для получения изделий различного функционального назначения.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы были доложены и обсуждены на VII, VIII, IX и X Международном конгрессе молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2011», «МКХТ-2012», «МКХТ-2013», «МКХТ-2014»; на VII Международной конференции «Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация и материалы нового поколения» в 2012 г.

Публикации. По результатам диссертационной работы опубликовано 11 печатных

работ, из них 3 статьи в журналах, рекомендованных Высшей аттестационной комиссией, и тезисы 2 докладов.

Объём работы. Диссертация состоит из введения, обзора литературы, характеристики объектов и методов исследования, обсуждения результатов, выводов, списка литературы из 130 наименований. Работа изложена на 125 страницах, содержит 47 рисунков и 22 таблицы.

Объекты исследования. При проведении исследований использовали полипропилен (ПП) марки 01030, применяемый для литьевых и экструзионных изделий, а также полиэтилен высокого давления марки 158-13-020. В качестве наполнителей использовали отечественное углеродное нановолокно (УНВ) с диаметром в пределах 15-20 нм, полученное в лабораторном реакторе на катализаторе Ni/MgO в соотношении 1:1; углеродные нанотрубки (УНТ), полученные на катализаторе Co+Mo/MgO с содержанием Co+Mo 0,5 мас.% (УНТ-1) и 5 мас.% (УНТ-2) и удельной поверхностью 1308 м²/г и 277 м²/г соответственно; частицы графенов (ЧГ) с плотностью 0,05 г/см³ и удельной поверхностью 1686 м²/г, а также окисленные частицы графенов, полученные обработкой нитрующей смесью HNO₃+H₂SO₄. Для армирования полипропилена использовали рубленое базальтовое волокно марки БС 13-3,2-КВ-16 с диаметром элементарной нити 13 мкм, длиной отрезка 3,2 мм, КВ-16 – тип аппрета.

Для регулирования взаимодействия и улучшения совместимости ПП с нанодобавками применяли олигооксипропиленгликоль (ООПГ). Предварительно компаундирование компонентов осуществляли в специальных смесителях с использованием ультразвукового диспергатора МОД МЭФ 91.

Смешение компонентов осуществляли в двухшнековом экструдере со смесительными секциями при температуре 170-200 °С. Изготовление стандартных образцов проводилось на литьевой машине «KuASY 195/32-I» при температуре 190-230 °С.

Определение технологических и эксплуатационных свойств полученных композиционных материалов проводилось по стандартным методикам согласно требованиям соответствующих ГОСТ. В работе использованы современные методы исследования, такие как рентгенофазный анализ (РФА), ИК-спектроскопия, дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК), термогравиметрия (ТГА), сканирующая электронная микроскопия (СЭМ), вискозиметрия.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

1. Исследование влияния наполнения полипропилена углеродными нанодобавками на свойства и структуру композитов на его основе

1.1. Изучение влияния нанодобавок на физико-механические свойства

композитов на основе полипропилена

Для создания композитов на основе ПП были выбраны углеродные нанодобавки: углеродное нановолокно; углеродные нанотрубки; частицы графенов, отличающиеся высокой удельной поверхностью и протяженностью графитовых плоскостей по сравнению с другими выбранными нанонаполнителями. Для более равномерного распределения малого количества ЧГ и улучшения диспергируемости применяли способ их обработки ультразвуковым воздействием (УЗ) при введении в полимер. Использовались также окисленные ЧГ с привитыми гидроксильными, карбоксильными и карбонильными группами.

Содержание углеродных нанодобавок варьировалось от 0,01 мас.% до 1 мас.%; УНВ вводились в ПП от 0,1 мас.% до 1 мас.%; УНТ - от 0,05 мас.% до 0,2 мас.%; ЧГ - от 0,01 мас.% до 0,1 мас.%. По изменению физико-механических и технологических свойств композиций было определено оптимальное содержание данных наполнителей.

Таблица 1 – Свойства модифицированного полипропилена, наполненного углеродными нанодобавками

Состав композиции	ПТР, г/10мин	$\sigma_{изг}$, МПа	A, кДж/м ²	σ_p , МПа	ϵ_p , %	Усадка, %
ПП	2,8	37	70	40	45	1,7
ПП + 0,1 мас.% УНТ-1	2,9	36	67	45	31	2,03
ПП + 0,1 мас.% УНТ-2	3,1	37	71	50	40	1,93
ПП+1 мас.% УНВ	3,0	45	85	48	30	1,73
ПП+0,01 мас.% ЧГ	3,1	40	74	45	36	1.70
ПП + 0,01 мас.% ЧГ (с УЗ)	3,5	42	91	50	38	1,65
ПП + 0,1% ЧГ _{ок} (с УЗ)	2,9	41	80	48	40	1,75

В качестве модификатора был выбран олигооксипропиленгликоль (ООПГ) в количестве 1 мас.%. Выбор алифатического олигоэфира обусловлен близостью его строения к полипропилену. В таблице 1 представлены данные по изменению свойств модифицированного ПП при введении углеродных нанодобавок разных форм при

оптимальном содержании, которое, как было выявлено, зависит от природы нанодобавки.

Из данных таблицы 1 видно, что при добавлении нанотрубок, полученных при различном содержании катализатора, свойства модифицированного ПП несколько отличаются: при введении УНТ-2 заметно увеличение прочности при растяжении, снижение усадки и улучшение текучести расплава по сравнению с наполнением полипропилена УНТ-1. Наблюдаемое различие в свойствах УНТ-1 (0,5 мас.% Со+Мо) и УНТ-2 (5 мас.% Со+Мо), очевидно, объясняется тем, что концентрация активных металлов в катализаторе влияет на выход, морфологию и удельную поверхность ($S_{уд}$) получаемых УНТ: в первом случае они состоят из одно-, двух- и трехслойных нанотрубок и имеют сравнительно большую $1308 S_{уд}$, во втором – из многослойных нанотрубок и имеют $S_{уд}$, равную 200-500 м²/г. Влияние УНВ на свойства ПП проявляется в большей степени по сравнению с УНТ: прочность при изгибе увеличивается на 25 %. Физико-механические свойства ПП, наполненного частицами графенов, обработанных ультразвуком, и УНВ близки, хотя их концентрации существенно различаются. При добавлении в ПП 0,01 мас.% ЧГ в условиях воздействия ультразвука прочность при изгибе увеличилась на 15 %, ударная вязкость возросла на 30 %.

Наблюдаемое улучшение свойств ПП, особенно ударной вязкости, при введении частиц графенов, с помощью ультразвукового диспергирования, может быть связано с их более равномерным распределением по объему композита, что не наблюдается без ультразвукового воздействия.

В работе показано, что при введении окисленного графена даже в количестве, на порядок, превосходящем степень наполнения частицами неокисленного графена (таблица 1), прочность и ударная вязкость имеют несколько меньшую величину. Это связано, по-видимому, с низкой совместимостью окисленного графена с неполярной полипропиленовой матрицей за счет наличия на поверхности нанодобавки кислородсодержащих групп.

В работе проведено изучение абразивного износа исходного и наполненного модифицированного ПП и показано, что для исходного ПП потеря массы образца составляет 15 %, при введении в него ЧГ – 10 %, УНТ – 9 %, УНВ – 8 %. Данные результаты свидетельствуют об улучшении антифрикционных свойств полученных

композитов по сравнению с исходным ПП.

Разработанные методы повышения физико-механических свойств полипропилена путем введения углеродных нанодобавок (в частности, ЧГ) оказались эффективными и для матрицы на основе полиэтилена высокого давления.

Таким образом, введение частиц графена в количестве от 0,01 мас.% позволяет увеличить прочностные свойства полипропилена и полиэтилена высокого давления.

1.2. Влияние нанодобавок на теплофизические свойства, морозостойкость и устойчивость к УФ излучению композитов на основе ПП

Изучение теплофизических свойств наполненного модифицированного ПП показало, что коэффициенты линейного термического расширения композиций уменьшаются в 2 раза при введении 0,01 мас.% ЧГ, а также 1 мас.% УНВ (с $27 \cdot 10^{-5}$ град⁻¹ до $(13,2-13,0) \cdot 10^{-5}$ град⁻¹), что повышает стабильность размеров изделий в процессе переработки.

Для оценки возможности применения изделий из полимеров была изучена их устойчивость к механическим нагрузкам при пониженной температуре. Установлено, что в результате введения нанодобавок оптимальных концентраций в модифицированный ПП происходит повышение ударной прочности образцов при выдержке в течение 7 суток при температуре -30 °С. Особенно эти изменения наблюдались при введении 0,01 мас.% графена (рис.1).

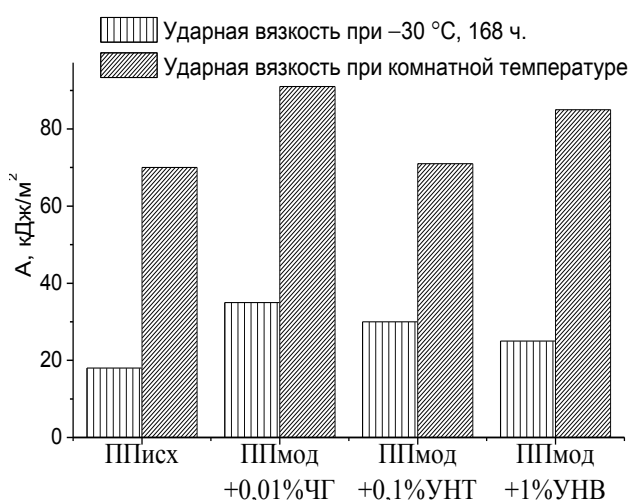


Рис.1. Ударная вязкость композиций на основе ПП и углеродных нанонаполнителей после выдержки при -30 °С

При добавлении ЧГ, УНВ и УНТ в модифицированный ПП устойчивость к

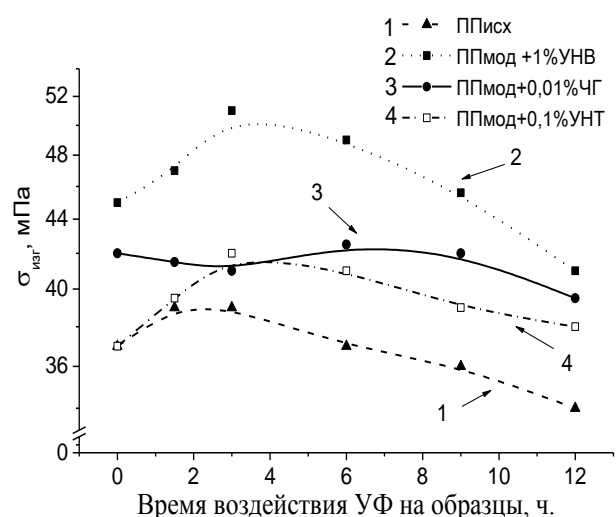


Рис. 2. Прочность при изгибе композиций полипропилена после выдержки при УФ облучении

старению при воздействии УФ излучения увеличивается по сравнению с исходным ПП, что связано со способностью нанонаполнителей поглощать макрорадикалы, образующиеся в процессе старения (фотодеструкции) (рис.2).

Теплостойкость по Вика при наполнении ПП частицами графенов возрастает от 103 °С до 115 °С; при наполнении УНВ – до 106 °С, а при наполнении УНТ – до 109 °С. Повышение теплостойкости нанокompозитов, возможно, связано со структурными изменениями на поверхности образцов.

Проведенные исследования термостойкости методом ТГА показали, что температуры начала потери массы (5 %) композитов с УНВ (рис. 3а) и с ЧГ (рис. 3б) несколько выше, чем для исходного ПП. Температура потери 50 % массы возрастает при введении УНВ по сравнению с ЧГ с 383 °С до 390 °С.

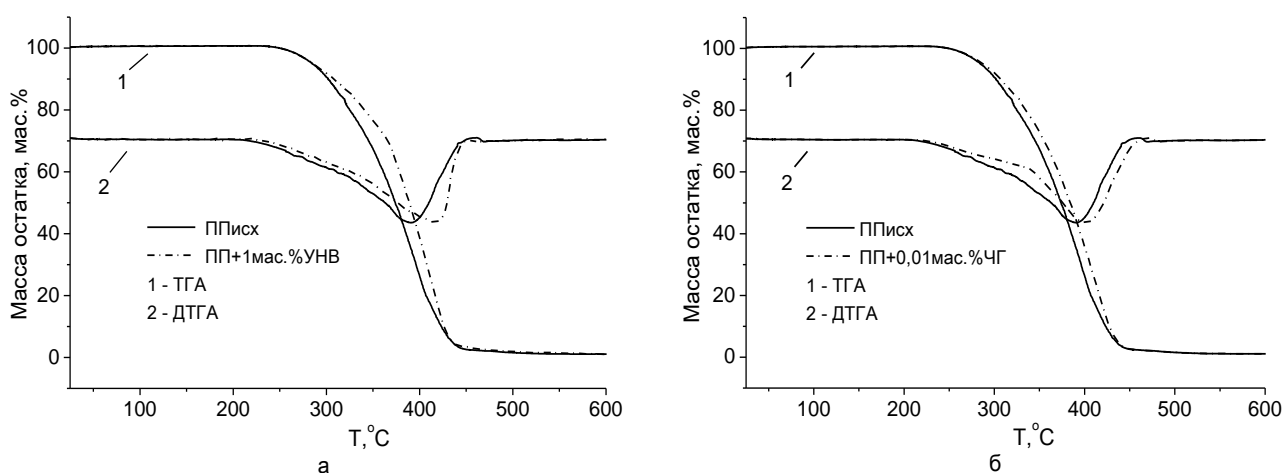


Рис. 3. Кривые ТГА для исходного и модифицированного полипропилена, наполненного: а – углеродными нановолокнами (1 мас.%); б – частицами графенов (0,01 мас.%)

Как видно из представленных данных, ход кривой ДТГА (кривая 2) носит сложный характер. В зависимости от природы нанодобавки, наблюдается смещение основного пика в область больших температур. Для композита на основе УНВ смещение несколько больше, чем на основе ЧГ. Следовательно, основные процессы изменения массы протекают при более высоких температурах, что показывает повышение термостойкости данного композита.

Таким образом, введение нанодобавок в ПП позволяют повысить морозостойкость композитов, устойчивость к деструкции и воздействию УФ излучения, что свидетельствует об эффективности выбранных нанодобавок влиять на эти процессы. В большей степени этот эффект наблюдается для частиц графена по сравнению с УНВ и УНТ.

1.3. Изучение структурных изменений в нанокompозитах полипропилена

Основные структурные параметры ПП во многом определяют влияние на его свойства и переработку. Процессы кристаллизации и плавления являются определяющими, поэтому в работе данным процессам было уделено значительное внимание. Методом ДСК показано, что кристаллическая структура ПП в присутствии небольшого количества нанодобавок формируется при температурах более высоких, чем у исходного ПП. Температура кристаллизации расплавов возрастает со 112 °С для исходного ПП до 114-119 °С для композиций с нанодобавками. По данным значений энтальпий плавления рассчитаны степени кристалличности (α) композиций ПП, которые свидетельствуют о том, что введение нанодобавок повышают степень кристалличности и температуру кристаллизации (таблица 2).

Таблица 2 – Данные ДСК модифицированного наполненного полипропилена

Название	T _{плав.} , °С	T _{пик плав.} , °С	Энтальпия, ΔН, Дж/г	T _{кристалл.} , °С	α, %
ПП исх.	155	171	90	119	75
ПП + 0,01 мас.% ЧГ	154	168	92	118	80
ПП + 0,01 мас.% ЧГ (с УЗ)	156	168	104	121	89
ПП + 1 мас.% УНВ	156	170	92	122	80
ПП + 0,1 мас.% УНТ	156	167	91	124	78

Повышение температуры кристаллизации, возможно, приводит к образованию плотной однородной мелкокристаллической структуры, а также к уменьшению дефектов за счёт более раннего начала процесса кристаллизации полимера.

Введение малых количеств нанодобавок существенно влияет на степень кристалличности, что может быть связано с тем, что часть полимера, перешедшего в адсорбционный слой вблизи поверхности наполнителя, участвует в кристаллизации. Очевидно, это также связано с тем, что нанодобавки являются центрами зародышеобразования. Можно предположить, что происходит структурообразование прилегающих к поверхности углеродных наночастиц слоев полимера под действием π-электронов, облако которых существует над поверхностью графенов и углеродных нанотрубок. Кроме того, видимо, меняется характер взаимодействия на границе раздела фаз при сохранении достаточной сегментальной подвижности ПП. При этом температура плавления композиций практически не меняется.

На всех дифрактограммах изученных образцов, полученных методом РФА,

(рис. 4), присутствуют пики с одинаковыми дифракционными углами, соответствующие кристаллической фазе ПП, характеризующиеся наибольшей интенсивностью относительно аморфных гало. Было выявлено, что кривые

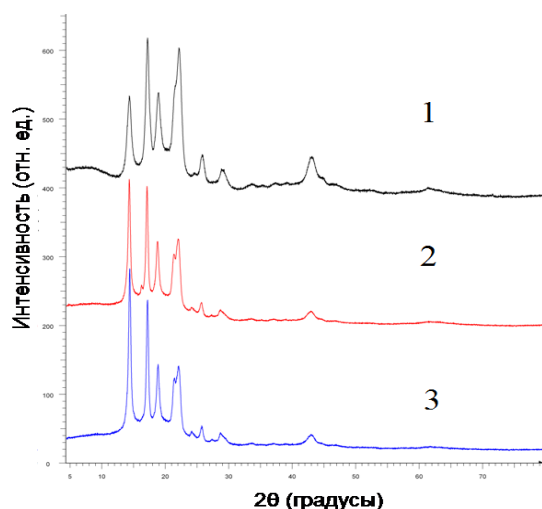


Рис. 4. Дифрактограммы образцов: 1 – ПП+УНВ, 2 – ПП+ЧГозвуч, 3 – ПП+УНТ

интенсивностью относительно аморфных гало. Было выявлено, что кривые интенсивности образцов ПП с частицами графенов и углеродными нанотрубками практически идентичны. Отражения образца ПП+УНВ уширены сильнее, чем в других образцах, что свидетельствует о меньшем размере областей когерентного рассеяния в данном образце. Образец ПП+УНВ имеет заметно меньший размер кристаллитов, по сравнению с образцами ПП+ЧГ. Степень кристалличности в исследуемых образцах высокая, что согласуется с данными ДСК.

Структура изучаемых нанокомпозитов была исследована с помощью электронной микроскопии (рис. 5). На рис. 5а видно достаточное равномерное распределение частиц графена в композите после применения УЗ воздействия. На снимках структуры композита с ЧГ без применения УЗ наблюдалась агрегация частиц. На рис. 5б и рис. 5в показано распределение нановолокна и нанотрубок в ПП. Как видно из микрофотографий размеры частиц нанодобавок лежат в пределах: для ЧГ – 100 нм, для УНТ диаметр трубки составляет 90-100 нм, для УНВ диаметр волокна составляет в среднем 50 нм, что подтверждает получение нанокомпозитов.

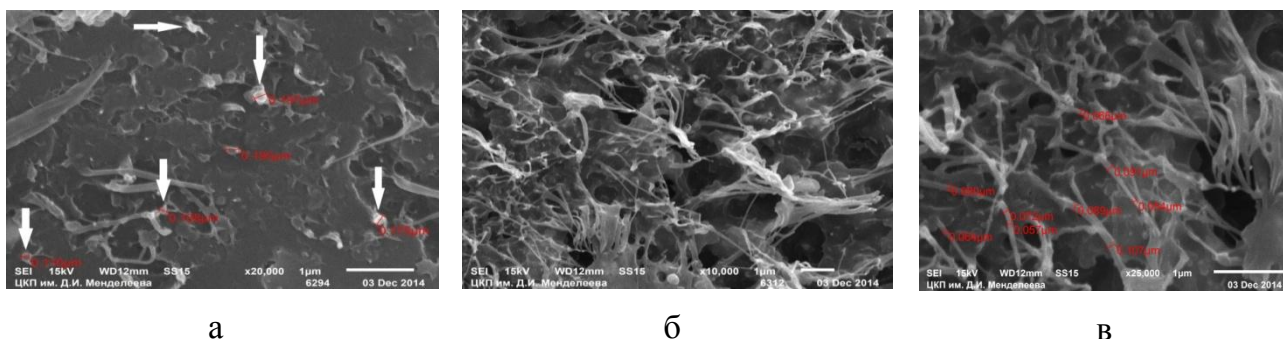


Рис. 5. Электронные микрофотографии композитов на основе ПП с различными углеродными нанодобавками: а – частицами графенов после ультразвукового диспергирования, б – углеродными нановолокнами; в – углеродными нанотрубками.

Строение полученных композиционных материалов на основе полипропилена было охарактеризовано методом ИК-спектроскопии. Различие в ИК-спектрах исходного ПП и с нанодобавками практически не наблюдается.

Таким образом, показано, что степень кристалличности полипропилена выше при введении частиц графена по сравнению с другими нанодобавками, что, возможно, сказывается на более высоких свойствах данного композита.

1.4. Особенности реологического поведения наномодифицированного полипропилена

Было исследовано реологическое поведение расплавов полипропилена, наполненных углеродными нанодобавками разной структуры (рис. 6). Для композиции, содержащей 0,01 мас.% частиц графена, значение эффективной вязкости наименьшее при изученных напряжениях сдвига. Для этой композиции характерны

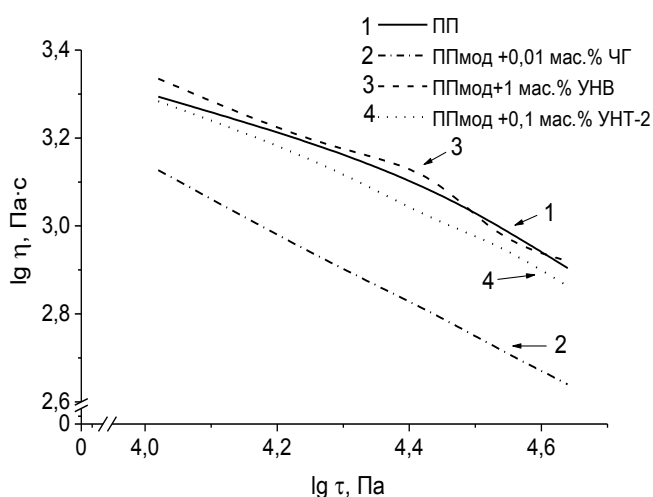


Рис. 6. Зависимости эффективной вязкости композитов на основе ПП, наполненного углеродными нанодобавками от напряжения сдвига при температуре 230 °С.

более высокие скорости сдвига во всем исследуемом диапазоне напряжений сдвига. При введении ЧГ и УНТ значение энергии активации вязкого течения снижается с 27 кДж/моль (ПП_{исх}) до 13-15 кДж/моль.

Реологические исследования полипропилена с нанонаполнителями показали, что их введение улучшает условия переработки материала в процессе экструзии, что особенно важно при получении изделий методами, где реализуются сдвиговое течение

2. Разработка композиций на основе полипропилена, армированного базальтовым волокном

В настоящее время перспективным направлением получения композиционных материалов является совместное введение армирующих волокон и нанодобавок. На данный момент среди волокнистых наполнителей преобладает стекловолокно, но по таким характеристикам, как удельная прочность и теплопроводность, оно

существенно уступает углеродному волокну, которое, однако, является дорогим и особенно эффективно при относительно высоких степенях наполнения. Поэтому большие надежды в повышении свойств композиционных материалов на основе полиолефинов связаны с применением недорогих и эффективных армирующих наполнителей, к которым, безусловно, относится базальтовое волокно. При разработке композиционных материалов на основе ПП использовали аппретированное базальтовое волокно (БВ) в количестве до 20 мас. %.

В качестве основы аппрета БВ, нанесенного на комплексную нить с целью придания ей эластичности, применялась дисперсия малеинизированного полипропиленового воска и аминосилан, обеспечивающий максимально возможную адгезию между волокном и полипропиленом. При этом не требовалось применение модифицирующих веществ для улучшения смачиваемости и адгезионного взаимодействия волокон с матрицей. Рубленые волокна вводились в ПП путём предварительного совмещения с полимером в двухшнековом экструдере с последующим получением образцов литьём под давлением. Зависимости некоторых физико-механических свойств ПП от степени наполнения базальтовым волокном приведены на рис. 7.

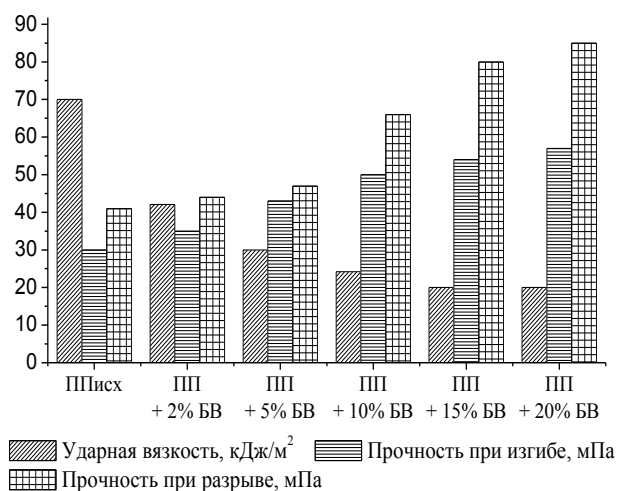


Рис. 7. Физико-механические свойства композиций ПП, армированного базальтовым волокном.

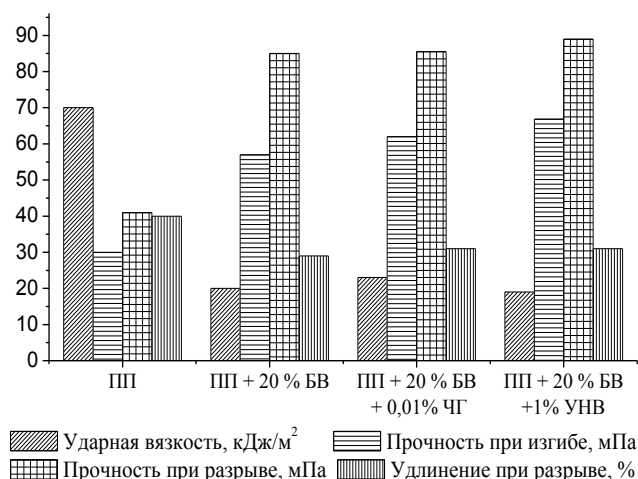


Рис. 8. Физико-механические свойства ПП, армированного 20 мас. % базальтового волокна с добавками углеродных нанонаполнителей.

Установлено, что гибридизированные композиции полипропилена, армированные БВ с добавкой 1 мас. % УНВ, обладают повышенной прочностью при изгибе. Введение 0,01 мас. % частиц графенов также приводит к увеличению ударной вязкости и модуля упругости при растяжении на 20 % (рис. 8).

Методом ДСК показано, что при одновременном введении в ПП частиц графена и базальтового волокна температура плавления композиции несколько возрастает. Введение нанодобавок (особенно УНВ) позволяет повысить степень кристалличности по сравнению с исходной композицией ПП + 20 мас.% БВ (табл. 3).

Таблица 3 – Данные ДСК армированного полипропилена

Композиция	$T_{\text{плав}},$ °C	$T_{\text{пик}}$ плав., °C	Энтальпия , ΔH , Дж/г	$T_{\text{начала}}$ кристалл., °C	$T_{\text{пик}}$ кристалл., °C	α , %
ПП исх	155	171	90,5	119	112	75
+ 20 мас.% БВ	155	170	67	121	113	58
+ 20 мас.% БВ + 1 мас.% УНВ	154	169	80	126	118	70
+ 20 мас.% БВ + 0,01 мас.% ЧГ	157	170	75,5	123	115	65

При изучении прочностных характеристик изучаемых композитов при пониженных температурах (-30 °C) показано увеличение прочности при изгибе и модуля упругости при растяжении, особенно при совместном введении в ПП базальтового и углеродного нановолокон.

Изучена устойчивость базальтонаполненного ПП к действию ультрафиолетового излучения. Показано, что после 12 часов УФ воздействия в базальтопластике без нанодобавок прочность при изгибе и растяжении уменьшаются в большей степени, чем после их введения в композицию (рис. 9, 10).

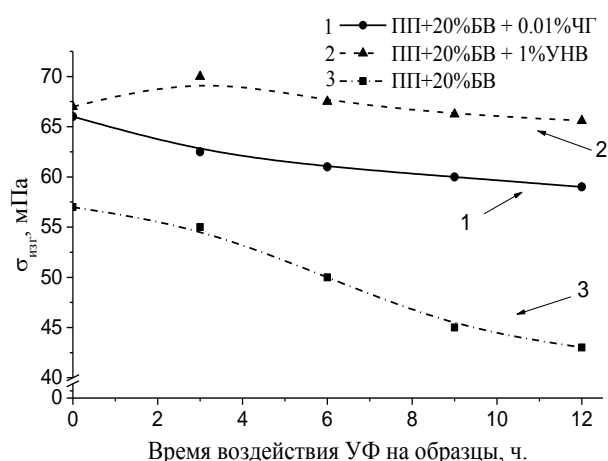


Рис. 9. Прочность при изгибе композиций ПП после воздействия УФ облучения

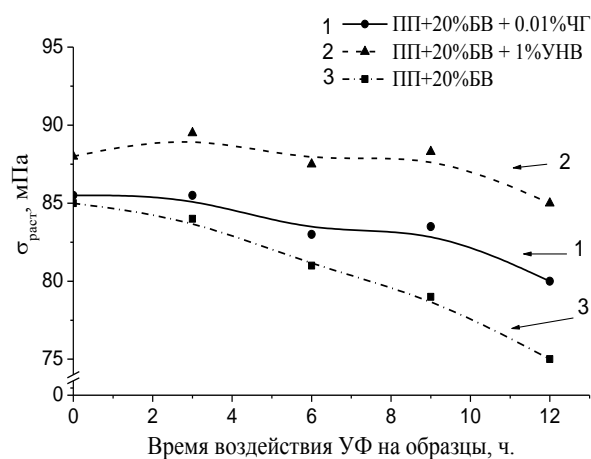


Рис. 10. Прочность при растяжении композиций ПП после воздействия УФ облучения

В армированном базальтовым волокном ПП большее влияние на свойства оказывает введение нановолокна, очевидно, за счёт близости их формы.

Армирование ПП базальтовым волокном приводит к значительному увеличению вязкости расплава, а присутствие углеродного нановолокна несколько снижает вязкость по сравнению с базальтонаполненным ПП. Более существенно снижает вязкость добавка частиц графена. При этом энергия активации вязкого течения расплава также снижается при введении УНВ и ЧГ по сравнению с исходным базальтопластиком (с 80 кДж/моль до 70 кДж/моль).

Разработанные материалы на основе ПП, базальтового волокна и нанодобавок были получены методом литья под давлением на промышленном оборудовании.

Практическое использование полученных результатов работы

На основе модифицированного нанонаполненного полипропилена были разработаны конструкционные композиционные материалы различного функционального назначения, а также армированные базальтовым волокном нанокомпозиты. Разработанные методы повышения физико-механических свойств полипропилена путём введения углеродных нанодобавок оказались эффективными и для матрицы на основе полиэтилена высокого давления. Наполнение монтмориллонитом полиэтилена высокого давления привело к улучшению некоторых свойств, лучших результатов удалось достичь при введении частиц графена. Расширенные испытания базальтопластиков с нанодобавками показали высокую стабильность их характеристик, улучшение эксплуатационных и технологических свойств. Разработанные материалы перерабатываются методом литья под давлением на промышленном оборудовании, и в ряде случаев их температура переработки может быть снижена на 10-15 °С. Разработанные композиционные материалы рекомендованы в различных отраслях народного хозяйства. Разработанные материалы прошли испытания на предприятии НПП «Полипласт» и показана перспективность их применения.

Выводы

1. Разработаны модифицированные материалы на основе полипропилена и углеродных нанодобавок различной формы, в том числе с наполнением базальтовым волокном, обладающие комплексом улучшенных технологических и физико-

механических свойств, способные перерабатываться в изделия высокопроизводительными методами.

2. Показано, что оптимальная концентрация вводимых нанодобавок различных форм и строения существенно зависит от их структуры и протяженности графитовых плоскостей и меняется от 0,01 мас.% до 1 мас.%, что сказывается на изменении структурных и физико-механических свойств композитов на основе полиолефинов в процессе переработки.

3. Установлено, что введение частиц графенов, имеющих высокоразвитую поверхность, в концентрации до 0,01 мас.% приводит к образованию нанокompозита на основе полипропилена, который имеет высокие физико-механические свойства, в частности ударная вязкость возрастает почти на 30 %, с одновременным увеличением прочности при растяжении и изгибе и существенным повышением модуля упругости при растяжении.

4. Установлено, что введение нанодобавок в условиях ультразвукового воздействия, позволяет увеличить степень кристалличности композита на основе полипропилена, повышает его теплостойкость, снижает коэффициент линейного термического расширения, повышает деформационно-прочностные показатели за счёт более равномерного распределения нанодобавки в объеме матрицы.

5. Установлено, что наполнение полипропилена углеродными нанодобавками позволяет значительно увеличить стойкость композитов к воздействию ультрафиолетового излучения, что связано с способностью нанодобавок снижать скорость образования активных радикалов, образующихся при фотодеструкции полипропилена.

6. Показана возможность совместного наполнения углеродными нанодобавками и армирования базальтовым волокном полипропиленовой матрицы для увеличения прочности композита при изгибе, значительного повышения модуля упругости при сдвиге и улучшения реологических свойств.

7. Выпущены опытные партии нанокompозитов на основе полипропилена, изучены их деформационно-прочностные и технологические показатели, выданы рекомендации по их применению.

Список опубликованных работ по теме диссертации

1. Шитов Д.Ю., Кравченко Т.П., Осипчик В.С., Раков Э.Г. Композитные материалы на основе полипропилена с углеродными нанонаполнителями // Пластические массы. 2013. № 3. С. 29-33.
2. Ермаков С.Н., Кербер М.Л., Кравченко Т.П., Шитов Д.Ю., Костягина В.А., Горбунова И.Ю. Химические реакции полимеров. Некоторые принципы современной классификации // Пластические массы. 2014. № 1-2. С. 10-18.
3. Шитов Д.Ю., Кравченко Т.П., Будницкий Ю.М., Ней Зо Лин, Осипчик В.С. Нанокompозиты на основе полиолефинов // Пластические массы. 2015. № 3-4. С. 9-13.
4. Шитов Д.Ю., Рагинский С.В., Кравченко Т.П. Композиционные материалы на основе термопластов с нанонаполнителями // Успехи в химии и химической технологии. 2011. XXV (№ 3). С.102-106.
5. Чуловская А.Л., Вавилова С.Ю., Шитов Д.Ю., Кравченко Т.П. Композиционные материалы на основе полипропилена для получения волокон, обладающих фунгицидными свойствами // Успехи в химии и химической технологии. 2012.- XXVI (№ 4). С.127-130.
6. Шитов Д.Ю., Чуловская А.Л., Кравченко Т.П., Раков Э.Г. Композиционные материалы на основе полипропилена с углеродными нанонаполнителями // Успехи в химии и химической технологии. 2012. XXVI (№ 4). С.131-135.
7. Шитов Д.Ю., Чуловская А.Л., Кравченко Т.П. Композиционные материалы на основе полипропилена с углеродными нановолокнами // Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация и материалы нового поколения: Тез. докл. VII Межд. конф.: Иваново. 2012. С.195.
8. Шитов Д.Ю., Кравченко Т.П., Ермаков С.Н. Композиты на основе нанонаполненных полиолефинов с улучшенными свойствами // Успехи в химии и химической технологии. 2013. XXVII (№ 3). С. 119-123.
9. Nabiullin A.F., Shitov D.Y., Kravchenko T.P. Nanomodified polyethylene with improved properties // 11th International Conference ICSFS. Romania. 2014. P. 45-46.
10. Шитов Д.Ю., Бабина К.С., Пачина А.Н., Кравченко Т.П. Нанокompозиты на основе полиэтилена // Успехи в химии и химической технологии. 2014. Т. XXVIII. № 3(152). С. 83-85.
11. Шитов Д.Ю., Илатовский Д.А., Жиронкина Н.В., Кравченко Т.П., Будницкий Ю.М. Разработка нанокompозитов на основе вторичного полипропилена // Успехи в химии и химической технологии. 2014. Т. XXVIII. № 3(152). С. 86-88.