

На правах рукописи

**Ней Зо Лин**

**Технологические и эксплуатационные  
свойства наномодифицированного  
полиэтилена**

05.17.06 – технология и переработка полимеров и композитов

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

**Москва – 2017**

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

Научный руководитель:

доктор технических наук, профессор  
Осипчик Владимир Семенович,  
профессор кафедры технологии  
переработки пластмасс,  
РХТУ им. Д. И. Менделеева

Официальные оппоненты:

доктор технических наук, профессор,  
Комаров Герман Вячеславович,  
профессор кафедры технологии  
композиционных материалов,  
конструкций и микросистем,  
Институт материаловедения и технологий  
материалов,  
Московский авиационный институт

кандидат технических наук, доцент  
Скопинцев Игорь Викторович,  
заведующий кафедрой техника и  
технология полимерных материалов,  
Московский политехнический  
университет

Ведущая организация:

Институт химической физики  
им. Н. Н. Семенова РАН

Защита состоится «21» сентября 2017 г. в 13 часов 00 минут на заседании диссертационного совета Д 212.204.01 в РХТУ им. Д.И. Менделеева (125047, г. Москва, Миусская пл., д.9) в конференц-зале университета (ауд.443). С диссертацией можно ознакомиться в Научно-информационном центре РХТУ им. Д.И. Менделеева и на сайте: <http://diss.muctr.ru/>.

Автореферат диссертации разослан \_\_\_\_\_ 2017 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета

Д 212.204.01



Биличенко Ю.В.

**Актуальность работы.** Применение углеродных наноструктурирующих систем как наполнителей для полимеров является инновационным шагом в направлении создания материалов нового поколения. Существует ряд наночастиц - нанотрубки, нановолокна, фуллерены, графены и т.п., которые обладают уникальными свойствами: химической и термической стабильностью, прочностью в сочетании с высокими значениями упругой деформации, хорошей электропроводностью и т.д.

Полиэтилен (ПЭ) является самым крупнотоннажным промышленным полимером, отличительными свойствами которого является легкая перерабатываемость, химическая стойкость, низкая стоимость и широкий спектр областей применения. Однако, при воздействии кислорода воздуха, ультрафиолетовых лучей и тепла его физико-механические и диэлектрические свойства ухудшаются. Процесс старения проявляется в том, что снижаются относительное удлинение и морозостойкость, появляется хрупкость и возникают трещины.

Разработка новых нанокomпозиционных материалов на основе полиэтилена высокой плотности (ПЭВП) является практически важной задачей. Хотя нанонаполнители обладают уникальными свойствами, применение их в области создания композиционных материалов ещё не достигло определенных успехов, особенно в области распределения наночастиц в матрицах полимеров.

**Целью данной работы** является разработка нанокomпозиционных материалов, в том числе армированных, на основе ПЭВП и углеродных нанонаполнителей с разной структурой и удельной поверхностью для улучшения комплекса свойств получаемых композитов. Для достижения этой цели были поставлены следующие задачи:

- разработать способ введения наночастиц различной формы и свойств в ПЭВП для получения материалов с равномерным распределением нанодобавок;
- провести исследования влияния различных наночастиц на технологические, реологические, релаксационные свойства, стойкость к растрескиванию, термостойкость нанокomпозитов на основе ПЭВП;
- разработать технологию получения базальто- и углепластиков на основе ПЭВП, модифицированного нанодобавками, а также выявить основные закономерности изменения свойств данных композитов.

**Научная новизна** диссертационной работы заключается в следующем:

- установлено, что свойства нанокомпозитов определяются геометрической формой и удельной поверхностью используемых нанодобавок, причем с увеличением удельной поверхности нанодобавок ударная вязкость возрастает на 20 %, а прочность при разрыве на 30 % по сравнению с исходным полимером;
- показано, что свойства полученных нанокомпозитов определяются способом введения нанодобавок, а также ультразвуковым воздействием на структуру полимерной матрицы;
- обнаружено, что эффект воздействия, при котором существенно улучшаются реологические, термомеханические свойства, устойчивость к низким температурам и термостойкость наблюдается при введении в ПЭВП углеродных нанодобавок от 0,01 до 0,5 мас. %;
- показано, что при УФ воздействии стабильность основных характеристик связана с увеличением стойкости к окислительной деструкции ПЭВП при введении фуллерена;
- разработана технология создания армированных материалов на основе наномодифицированного ПЭВП и базальтовой и углеродной тканей, характеризующаяся увеличением прочностных характеристик практически в 2 раза и возрастанием стойкости к трещинообразованию.

**Практическая значимость работы.** В ходе проведения исследований разработан способ получения полимерных композиционных материалов на основе ПЭВП, наполненных наночастицами с различной удельной поверхностью и формой. Полученные композиционные материалы обладают улучшенными характеристиками (ударной вязкостью, прочностью при разрыве), тепло- и термостойкостью, уменьшенным коэффициентом линейного термического расширения и стойкостью к образованию трещин. Прочностные свойства при введении в ПЭВП 0,1 мас. % углеродных нанотрубок с удельной поверхностью 1308 м<sup>2</sup>/г возрастают. При введении модификатора Лапроксид в наноуполненный ПЭВП с использованием ультразвукового воздействия удается добиться равномерного распределения нанодобавок в матрице ПЭВП, что позволяет увеличить физико-механические свойства нанокомпозитов, в том числе, при пониженной температуре и при

воздействии УФ излучения. Установлено, что введение нанодобавок приводит к возрастанию модуля упругости при сжатии в 2 раза, увеличивается стойкость к образованию трещин композитов на основе ПЭВП. Армирование ПЭВП базальтовой и углеродной тканями при введении нанодобавок повышает прочностные характеристики разработанных наномодифицированных материалов на основе ПЭВП.

**Апробация работы.** Основные результаты диссертационной работы были доложены и обсуждены на XXVIII и XXIX Международном конгрессе молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2014», «МКХТ-2015», на Международной научно-практической конференции «Проблемы и перспективы развития науки в России и мире» и «Современные проблемы и перспективные направления инновационного развития науки» в 2016 году.

**Публикации.** По результатам диссертационной работы опубликовано 10 печатных работ, из них 3 статьи в журналах, рекомендованных Высшей аттестационной комиссией.

**Объем работы.** Диссертация состоит из введения, обзора литературы, характеристики объектов и методов исследования, обсуждения результатов, выводов, списка литературы из 224 наименований. Работа изложена на 163 страницах, содержит 62 рисунка, 31 диаграмму и 29 таблиц.

**Объекты исследования.** При проведении исследований использовали ПЭВП марок 273-83 и Снолен.

В качестве наполнителей использовали углеродное нановолокно (УНВ) с удельной поверхностью 24 м<sup>2</sup>/г, углеродные нанотрубки (УНТ) с удельной поверхностью 1308 м<sup>2</sup>/г, 500 м<sup>2</sup>/г и 277 м<sup>2</sup>/г; фуллерен С60 с удельной поверхностью 48 м<sup>2</sup>/г; концентрат сажи стандарт-класса Баско, ТУ 2243-001-23124265-2000.

Для армирования полиэтилена использовали базальтовую ткань марки БТ 13, с поверхностной плотностью 260 г/м<sup>2</sup> и углеродную ткань марки Карбон 200 с поверхностной плотностью 197 г/м<sup>2</sup>.

Для регулирования взаимодействия и улучшения совместимости ПЭВП с нанодобавками применяли Лапроксид 301Г (ЛС) - моноглицидиловый эфир 2-этилгексанола с динамической вязкостью 3,0-5,0 МПа·с, производитель НПП «Макромер», г. Владимир.

Предварительное компаундирование компонентов осуществляли в смесителях с использованием ультразвукового диспергатора МОД МЭФ 91. Основное смешение компонентов происходило в расплаве в двухшнековом экструдере со смесительными секциями при температуре 200-220 °С. Изготовление стандартных образцов осуществлялось на литьевой машине «KuASY 195/32-I» при температуре 170-190 °С.

Для регистрации термомеханических кривых был использован прибор фирмы TA Instruments (США), модель Q 400.

Релаксацию напряжений снимали на приборе для микромеханических испытаний конструкции Дубова - Регеля в режиме одноосного сжатия на образцах размером 4×4×6 мм с плоскопараллельными гранями.

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) и определение стойкости к трещинообразованию.

## **РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ**

### **1. Исследование реологических и физико-механических свойств полиэтилена высокой плотности, наполненного нанодобавками**

Реологические свойства расплавов наполненных полимеров имеют важное значение при выборе оптимальных условий переработки. В работе рассмотрены реологические свойства ПЭВП с нанодобавками с различной удельной поверхностью и подобраны материалы с улучшенными реологическими характеристиками. Показано, что оптимальной концентрацией нанотрубок, позволяющей повысить ПТР композиций ПЭВП, является концентрация 0,1 мас. % (ПТР увеличивается с 0,4 г/10 мин для ПЭВП<sub>исх.</sub> до 0,55 г/10 мин для композита).

Применение модификатора с низкой вязкостью Лапроксида (ЛС) позволяет повысить ПТР композитов на основе ПЭВП в 2 раза (до 0,8 г/10мин), особенно этот эффект заметен при введении в ПЭВП 0,1 мас. % УНТ<sub>1308</sub>. По сравнению с нанотрубками введение нановолокон и сажи неэффективно с точки зрения

повышения значений ПТР. При наполнении фуллереном в количестве уже 0,01 мас. % происходит повышение ПТР композита, особенно при введении модификатора.

Реологическое поведение полимеров определяется не только температурой и природой полимера, но и напряжением и скоростью сдвига, при которых осуществляется течение расплава. На рисунках 1 и 2 показаны зависимости вязкости от напряжения сдвига композитов при введении нанотрубок и фуллерена при  $T=190^{\circ}\text{C}$ . Установлено снижение вязкости при введении 0,1 мас. % УНТ с максимальной удельной поверхностью, а также при введении 0,1 мас. % фуллерена, что приводит к облегчению процессов переработки композитов при экструзии, литье под давлением и прессовании.

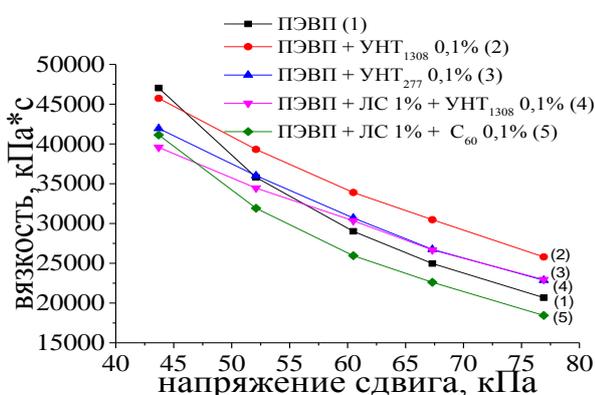


Рис.1. Зависимость вязкости от напряжения сдвига ПЭВП с добавками УНТ<sub>1308</sub> и фуллерена

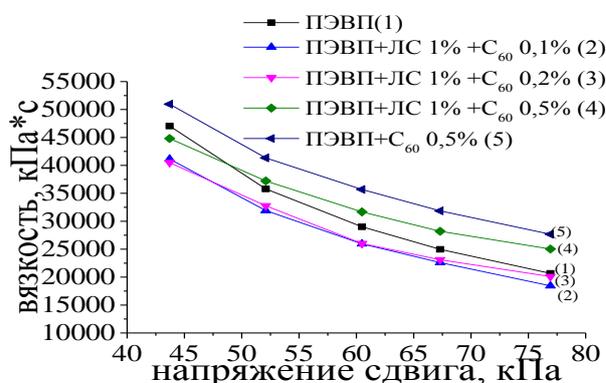


Рис.2. Зависимость вязкости от напряжения сдвига ПЭВП + ЛС + фуллерен

Наблюдается снижение энергии активации с 30 кДж/моль для ПЭВП<sub>исх</sub> до 13 кДж/моль для ПЭВП с добавлением ЛС и УНТ<sub>1308</sub> в количестве 0,1 мас. %, что свидетельствует о возможном существовании межфазного взаимодействия полимера и частиц наполнителя. Увеличение текучести и снижение вязкости ПЭ при введении нанодобавок и модификатора особенно важно при получении изделий методами, где реализуется сдвиговое течение (литье под давлением и экструзия).

Наночастицы играют значительную роль в повышении физико-механических свойств композитов на основе ПЭВП. Возможно, это происходит благодаря их малым размерам и высокой удельной поверхности.

Введение оптимальных концентраций нанодобавок (0,1 мас. %) повышает ударную вязкость композиций, причём максимальный показатель (63 кДж/м<sup>2</sup>) наблюдается для УНТ<sub>1308</sub> (рис. 3). Показано, что прочность при разрыве для композиций с нанодобавками увеличивается в зависимости от вида и удельной

поверхности наночастиц. Для УНТ с максимальной удельной поверхностью она возрастает с 53 МПа до 66 МПа (рис. 4).

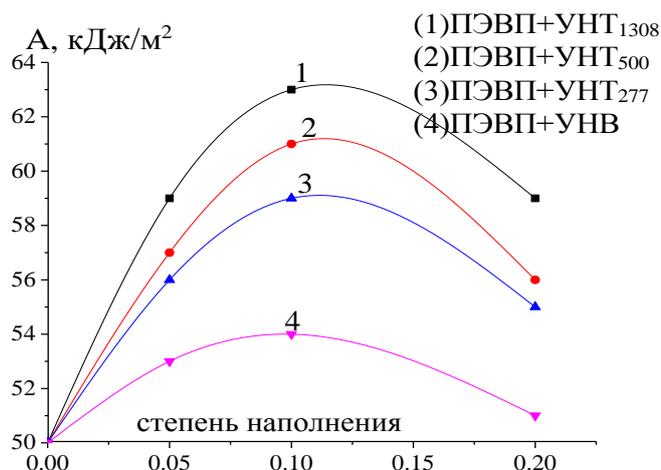


Рис. 3. Влияние нанонаполнителей на ударную вязкость композиций на основе ПЭВП

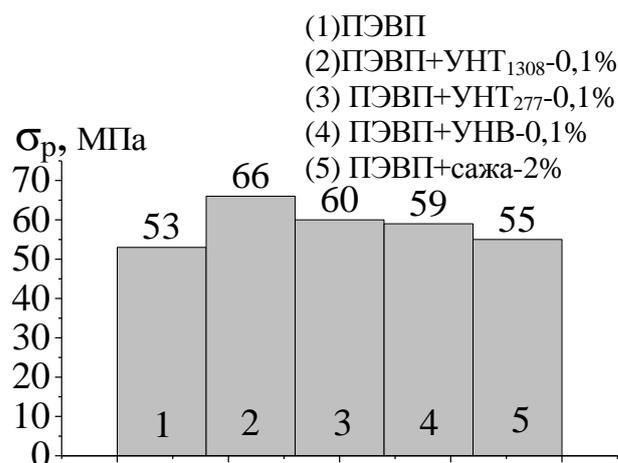


Рис. 4. Влияние нанонаполнителей на прочность при разрыве композитов на основе ПЭВП

Для композитов с сажей прочность при растяжении практически не меняется. Как видно из таблицы 1, композиционные материалы (КМ) на основе УНТ с большей удельной поверхностью (УНТ<sub>1308</sub>) имеют большую ударную вязкость и прочность при разрыве по сравнению с композициями, содержащими УНТ<sub>500</sub> и УНТ<sub>277</sub>. Причем ультразвуковая обработка, которая, возможно, обеспечивает сверхтонкое диспергирование, способствуя увеличению межфазного взаимодействия в композиции, влияет на повышение ударной вязкости и прочности при разрыве композиций с УНТ<sub>500</sub> и данный показатель достигает таких же значений, как для композиций с УНТ<sub>1308</sub>.

Таблица 1 – Сравнительные данные композиций ПЭВП

Показатели	ПЭВП	ПЭВП +ЛС	ПЭВП + ЛС+ УНТ <sub>1308</sub> 0,1%	ПЭВП+ ЛС+ УНТ <sub>500</sub> -0,1%	ПЭВП + ЛС+ УНТ <sub>500</sub> 0,1%(уз)	ПЭВП + ЛС+ УНТ <sub>277</sub> 0,1%	ПЭВП + С60-0,5%	ПЭВП + сажа-2%
A, кДж/м <sup>2</sup>	50	52	63	57	60	56	62	48
σ <sub>из</sub> , МПа	24	28	35	33	35	32	30	28
σ <sub>p</sub> , МПа	53	48	66	60	65	59	57	55

При введении в ПЭВП фуллерена ударная вязкость повышается до 62 кДж/м<sup>2</sup>, прочность при разрыве изменяется незначительно. Показано, что деформация композитов увеличивается с 45 % (для исходного ПЭВП) до 60 % для композитов.

На рис. 5 а и б представлены снимки нанокомпозитов, на которых видно достаточно равномерное распределение УНТ<sub>1308</sub> и фуллерена С60 в матрице ПЭВП.

На рис. 5в отчетливо видны крупные агрегаты сажи, распределение которой недостаточно равномерное, причем в свойствах наблюдался большой разброс показателей.

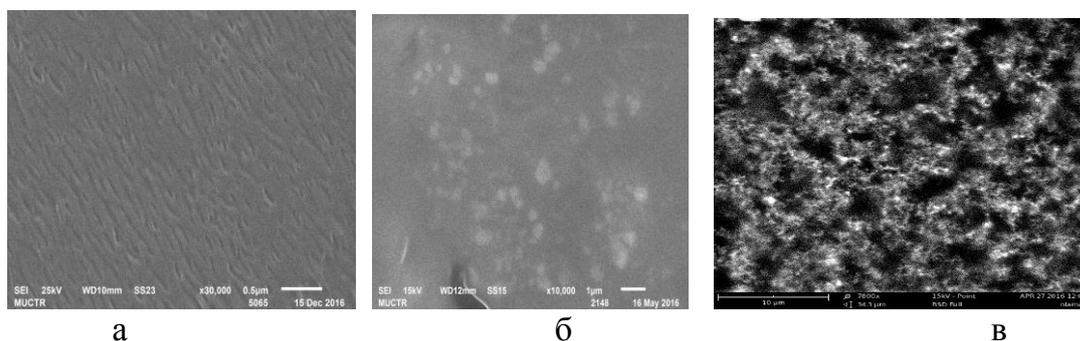


Рис. 5. Электронные микрофотографии композитов: а- ПЭВП+ЛС-1 мас. % + УНТ<sub>1308</sub>-0,1 мас. %, б-ПЭВП+фуллерен 0,5 мас. %, в-ПЭВП+ сажа-2 мас. %

Крупные агломераты сажи могут работать как концентраторы напряжений, увеличивающие вероятность разрушения материала при эксплуатации изделий из полиэтилена.

Полученные результаты подтверждают эффективность использования наноразмерных частиц при создании композитов на основе ПЭВП.

Эффект увеличения жесткости полиэтиленовой матрицы при введении углеродных нанонаполнителей косвенно говорит о наличии адсорбционного взаимодействия на границе раздела фаз при введении малых концентраций УНТ и УНВ за счёт увеличения площади контакта в связи с большой удельной поверхностью наночастиц.

## 2. Изучение релаксационных свойств нанокомпозитов на основе ПЭВП

В виду того, что полимерные материалы в большинстве случаев эксплуатируются при умеренных деформациях и нагрузках, релаксационные процессы, которые всегда проявляются в данных условиях, оказываются часто даже более важными, чем явления разрушения. Фактически, механическую работоспособность полимерного тела определяют именно релаксационные процессы, а более важной характеристикой является модуль упругости. В работе показаны зависимости модуля упругости от концентрации наполнителя в нанокомпозитах, причем наибольшая величина модуля (около 700 МПа) достигается при концентрации 0,1 мас. % для всех исследованных нанодобавок. Из рисунка б видно, что использование нанонаполнителей приводит к увеличению модуля упругости в среднем на 10-15 % по сравнению с саженасыщенным ПЭВП. Введение нанонаполнителей в ПЭВП может быть

экономически целесообразнее, чем использование сажевых концентратов, несмотря на большую стоимость наночастиц.

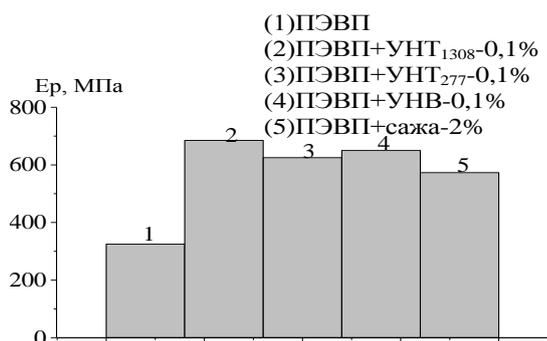


Рис. 6. Модуль упругости при сжатии композитов на основе ПЭВП

На рис. 7а показаны кривые релаксации напряжения для наноматериалов, содержащих нанонаполнители УНТ<sub>1308</sub>, УНТ<sub>277</sub>, УНВ (концентрация всех 0,1 мас. %) и сажу (2 мас. %). Наибольший эффект характерен для системы, наполненной УНТ<sub>1308</sub> при концентрации 0,1 мас. %; наименьший эффект - для наполнения сажей. На рис. 7б приведены

аналогичные зависимости для изменения модуля при релаксации.

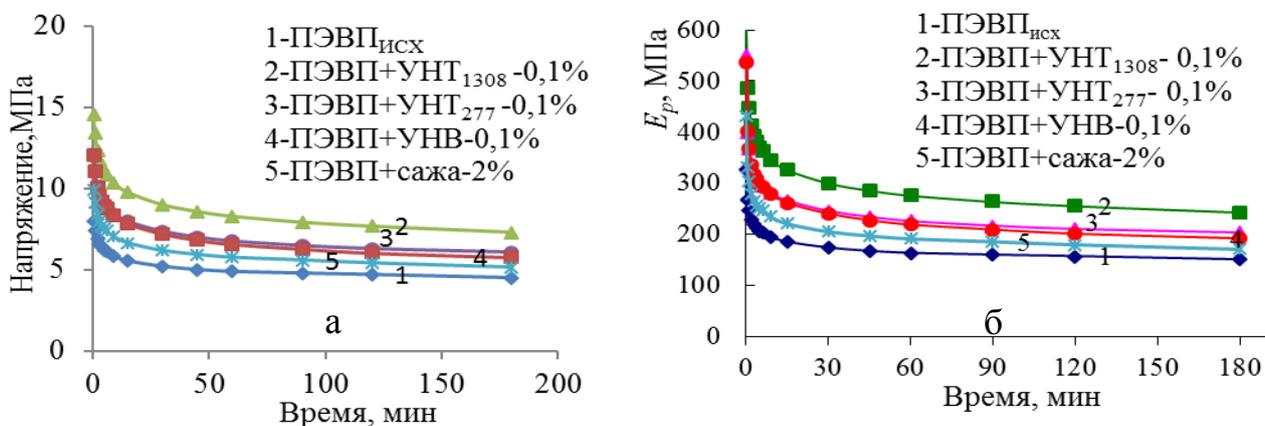


Рис. 7. Кривые релаксации напряжений (а) и изменение модуля при релаксации (б)

Таким образом, введение нанонаполнителей в ПЭВП значительно увеличивает релаксацию напряжения в образцах нанокомпозитов, что говорит о лучшей механической работоспособности и формоустойчивости нанонаполненных материалов.

### 3. Устойчивость к низким температурам и УФ излучению композиционных материалов на основе ПЭВП и нанодобавок

Важной характеристикой полимерных материалов является их способность при воздействии низких температур в течение определенного промежутка времени сохранять эксплуатационные свойства и противостоять разрушению.

В работе показано, что в результате введения в ПЭВП нанодобавок удается повысить устойчивость нанокомпозитов к низким температурам. После выдержки при  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  в течение 100 суток обнаружено снижение ударной вязкости исходного

ПЭВП на 40%. Наименьшее снижение ударной вязкости наблюдается при введении УНТ<sub>1308</sub> 0,1 мас. % и УНВ 0,2 мас. % (до 52 и 42 кДж/м<sup>2</sup> соответственно) (рис.8).

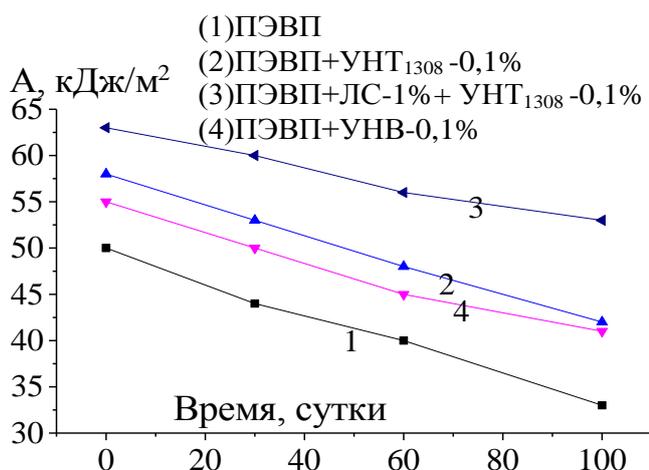


Рис. 8. Ударная вязкость композиций на основе ПЭВП после выдержки при -30°C

Эксплуатационные свойства при пониженной температуре композитов на основе ПЭВП, полученных с помощью ультразвукового (УЗ) воздействия, снижаются только на 10 %.

Таким образом, проведенные исследования свойств нанокompозитов на основе ПЭВП после выдержки при низких температурах показали, что введение нанотрубок в ПЭВП позволяет

сохранять эксплуатационные свойства нанокompозитов на основе ПЭВП при пониженных температурах, и они не будут снижаться при эксплуатации изделий из данных материалов (в частности, труб).

Необходимо отметить, что повышенная чувствительность к окислению и старению ПЭВП связана с тем, что он обладает определенной степенью разветвленности, имея некоторое количество третичных атомов углерода.

В работе изучено влияние наночастиц на изменение свойств образцов нанокompозитов при УФ воздействии. Было показано, что углеродные нанотрубки с большей удельной поверхностью позволяют увеличить степень устойчивости композитов к воздействию ультрафиолетового облучения. Концентрация нанодобавок практически не влияет на снижение характеристик. Показано, что максимальное уменьшение показателей после воздействия УФ облучения наблюдается для исходного ПЭВП: ударная вязкость снижается с 50 до 35 кДж/м<sup>2</sup> (на 30%); для композита, содержащего УНТ<sub>1308</sub> – с 63 до 52 кДж/м<sup>2</sup> (на 17%), для композита с фуллереном, являющимся сильным антиоксидантом – с 65 до 56 кДж/м<sup>2</sup> (на 13%). Использование наночастиц, выполняющих роль светостабилизаторов, позволяет повысить стойкость композитов на основе ПЭВП при воздействии УФ излучения. Показано, что саженаяполненный ПЭВП менее устойчив к действию УФ излучения.

Таким образом, в результате проведенных исследований были разработаны композиционные материалы на основе ПЭВП с нанодобавками, которые характеризуются высокими эксплуатационными свойствами при воздействии низких температур и УФ излучения. Это позволяет рекомендовать использовать их для производства трубопроводов, работающих в сложных климатических условиях.

#### 4. Термические и теплофизические характеристики композитов на основе ПЭВП

Комплекс физико-механических свойств полимеров определяется структурно-химическими превращениями КМ на основе ПЭВП при переработке. Так как эти процессы протекают при повышенных температурах, в работе были изучены основные термические характеристики: изменение температуры плавления, термостойкости, коэффициента линейного термического расширения и др.

Как видно из таблицы 2, введение нанодобавок, имеющих различную удельную поверхность, приводит к увеличению степени кристалличности и температуры плавления композитов.

Данные ДСК нанокompозитов на основе ПЭВП показывают, что введение 0,1 мас. % нанотрубок с более высокой удельной поверхностью приводит к росту теплоты плавления, степени кристалличности и температуры плавления. Причем наибольшее изменение данных показателей наблюдается при введении в ПЭВП УНТ<sub>1308</sub> с помощью УЗ диспергирования.

В случае введения в ПЭВП фуллерена 0,5 мас. % наблюдается подобный механизм повышения степени кристалличности при введении модификатора с использованием ультразвукового диспергирования.

Таблица 2. Данные ДСК композитов на основе ПЭВП

Композиция	T <sub>начала</sub> плавления, °C	T <sub>пик</sub> плавления, °C	Энтальпия, Дж/г	Степень кристал- личности, %
ПЭВП исх.	122	134	182	62
ПЭВП+УНТ <sub>1308</sub> – 0,1 мас. %	124	138	199	68
ПЭВП+ЛС-1%+УНТ <sub>1308</sub> – 0,1 мас. % (УЗ)	128	140	207	71
ПЭВП+ЛС-1%+УНТ <sub>500</sub> – 0,1 мас. % (УЗ)	122	139	189	65
ПЭВП+ЛС-1%+С60 – 0,5 мас. % (УЗ)	123	137	188	64
ПЭВП+сажа – 2 мас. %	121	132	164	56

Введение 2 мас. % сажи в ПЭВП приводит к понижению теплоты плавления, которая уменьшается до 164 Дж/г, и существенному снижению степени кристалличности, температура плавления также снижается.

Результаты исследования методом ТГА в инертной атмосфере азота исходного ПЭВП и нанокompозитов на его основе представлены на рисунке 9 и в таблице 3.

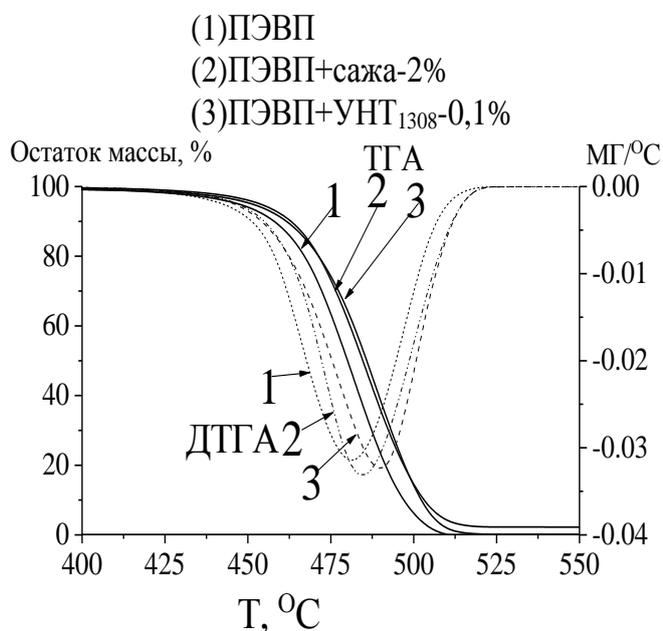


Рис. 9. Кривые ТГА и ДТГА нанокompозитов на основе ПЭВП

Температура начала деструкции для композиции ПЭВП +ЛС-1 % + УНТ<sub>1308</sub> -0,1 мас. % равна 465°C, что на 40°C выше, чем для исходного полиэтилена. Введение углеродных нанотрубок с меньшей удельной поверхностью 500 м<sup>2</sup>/г приводит к некоторому уменьшению температуры начала разложения композиции. Скорость разложения композиций (ДТГА) была приблизительно одинакова для изученных композиций и составила 0,03-0,04 мг/°С. Таким образом, основные процессы изменения массы протекают при более высоких температурах, что свидетельствует о повышении термостойкости нанокompозитов на основе ПЭВП. В результате введения в ПЭВП сажи термостабильность композиции ниже, чем с УНТ, хотя ее концентрация намного больше.

Линейное расширение является одним из важнейших показателей, пренебрежение которым может разрушить любую конструкцию.

В работе изучено изменение размеров образцов композитов под действием температуры, характеризуемое коэффициентом линейного термического расширения

Таблица 3. Данные ТГА композиций ПЭВП

Композиции	T <sub>начала разложения</sub> , °C	T <sub>50%-ной потери массы</sub> , °C
ПЭВП	425	467
ПЭВП+ЛС-1 мас. % + УНТ1308-0,1 мас. %	465	480
ПЭВП+ЛС-1 мас. % + УНТ500-0,1 мас. %	460	475
ПЭВП+ЛС-1 мас. % + С60 -0.5 мас. %	465	480
ПЭВП+сажа-2 мас. %	440	465

(КЛТР). По данным линейной дилатометрии при введении уже 0,05 мас. % нанодобавки наблюдается заметное снижение КЛТР, которое минимально при концентрации 0,1 мас. % (для исходного ПЭВП КЛТР равен  $32 \cdot 10^{-5} \text{ 1/}^\circ\text{C}$ , а для композита –  $21\text{-}23 \cdot 10^{-5} \text{ 1/}^\circ\text{C}$ ). Из полученных данных прослеживается связь снижения КЛТР с увеличением степени кристалличности нанокомпозитов. Отмечено, что увеличение концентрации УНТ до 0,2 мас. % приводит к увеличению КЛТР, возможно, из-за агломерации нанотрубок, когда в большей степени на повышение температуры реагирует матрица ПЭВП.

Теплостойкость по Вика имеет большое значение у кристаллических полимеров и является одной из основных величин, на основании которой делается вывод о деформационной стойкости пластиков при повышенных температурах. При изучении температуры размягчения по Вика показано, что при введении 0,1 мас. % нанотрубок в ПЭВП теплостойкость по Вика повышается с  $91^\circ\text{C}$  до  $108\text{-}110^\circ\text{C}$ . Введение сажи практически не изменяет данный показатель.

Снятые ИК спектры образцов исходных нанотрубок и КМ на основе ПЭВП и УНТ показали, что образующиеся на поверхности нанотрубок полярные кислородсодержащие группы могут участвовать в адсорбционном взаимодействии с матрицей ПЭВП, что и может приводить к улучшению некоторых свойств нанокомпозитов.

Изучение термических и теплофизических характеристик показало увеличение жесткости нанокомпозита за счет повышения степени кристалличности, при этом термостойкость и теплостойкость полимера также возрастают.

## **5. Разработка армированных материалов на основе нанонаполненного ПЭВП и тканей**

Создание армированных материалов на основе ПЭВП является сложной задачей, связанной с высокой вязкостью, инертностью полиэтилена, низкими адгезионными характеристиками и, как следствие, невысокими физико-механическими свойствами, что создает большие технологические сложности при их получении и переработке. Нами разработана технология получения материалов (полученных прессованием) на основе базальтовой и углеродной тканей с использованием нанодобавок на основе ПЭВП и были изучены их физико-механические и деформационные характеристики. Соотношение ПЭВП и ткани составляло 80 мас. % : 20 мас. %. Результаты

исследований представлены на рисунке 10, из которого видно возрастание прочности при растяжении наномодифицированного ПЭВП при армировании тканями. Необходимо отметить зависимость прочностных характеристик от удельной поверхности нанодобавок: при введении УНТ<sub>1308</sub> прочность повышается по сравнению с исходным композитом на 50 % для базальтовой ткани (БЗ) и на 60 % для углеродной ткани (УГ); при введении фуллерена в армированные материалы прочностные свойства несколько ниже.

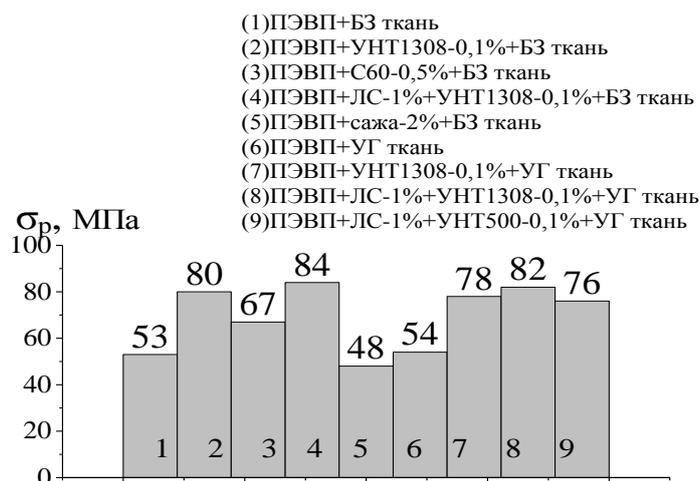


Рис. 10. Прочность при растяжении композитов, армированных базальтовой и углеродной тканью

Введение модификатора повышает прочностные свойства армированных нанокompозитов в основном с использованием базальтовой ткани (рис.10).

Было исследовано влияние низких температур и УФ излучения на свойства армированных нанодобавками пластиков.

Результаты исследований показали,

что после выдержки при температуре  $-30^{\circ}\text{C}$  в течение 100 суток прочность композитов на основе ПЭВП и тканей снижается, а для армированных нанокompозитов она практически не меняется, особенно для нанокompозитов с углеродной тканью. При изучении стойкости к действию УФ излучения армированных нанокompозитов также не наблюдается изменения прочностных характеристик.

В работе большое внимание уделено изучению устойчивости к растрескиванию армированных нанокompозитов на основе ПЭВП. Были использованы два метода оценки стойкости к трещинообразованию: 1 – определение деформации образцов, при которой фиксируется начало образования трещины, при постоянном напряжении и температуре  $80^{\circ}\text{C}$ ; 2 – определение размеров трещин на поверхности образца, находящегося в специальной форме под действием температуры  $80^{\circ}\text{C}$ . Как видно из рис. 11, за 240 часов испытания исходный армированный композит деформируется приблизительно на 8 % с образованием более глубокой трещины, чем нанокompозиты

на основе тканей, которые деформируются только на 3 %. На рис. 12а и 12б видно, что образование трещины на поверхности образца происходит с большей скоростью в композите без нанодобавки.

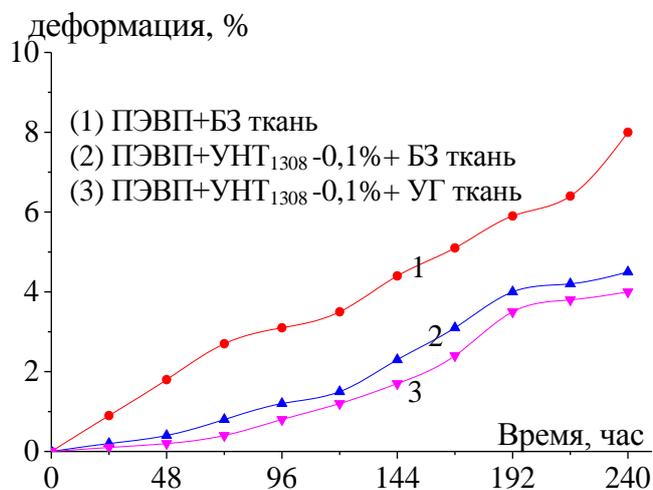


Рис. 11. Зависимость деформации от времени при постоянной нагрузке армированных нанокомпозитов на основе ПЭВП

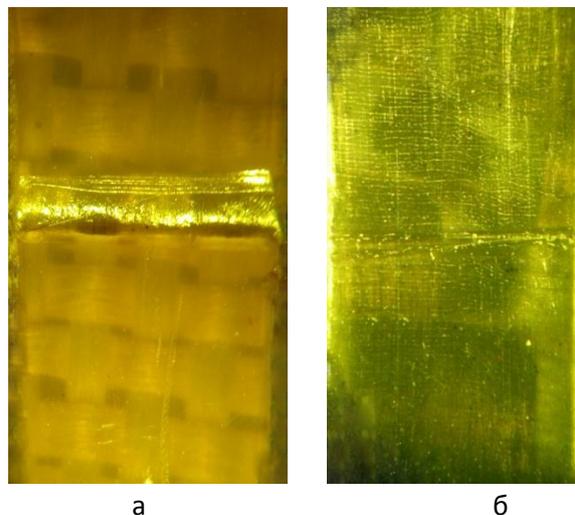


Рис. 12. Микрофотографии образования трещины в композите ПЭВП + БЗ (а) и ПЭВП + УНТ<sub>1308</sub> + БЗ (б) (250х)

Таким образом, разработана технология получения армированного тканями ПЭВП и показано, что введение нанодобавок способствует повышению технологических, физико-механических свойств, а также стойкости к растрескиванию нанокомпозитов, что может быть использовано при создании ряда изделий.

### Практическое использование полученных результатов работы

Разработаны литьевые и армированные композиционные материалы на основе ПЭВП и углеродных нанонаполнителей с улучшенным комплексом свойств.

Разработаны оптимальные параметры переработки композитов на основе ПЭВП и различных наночастиц для получения композиционных материалов с улучшенными физико-механическими, реологическими, тепло- и релаксационными свойствами.

Изучено поведение разработанных материалов при воздействии пониженных температур и УФ излучения и показана стабильность их свойств в процессе хранения и эксплуатации. Широкий спектр испытаний подтвердил устойчивость эксплуатационных характеристик нанокомпозитов на основе ПЭВП при воздействии ультрафиолетового излучения и при пониженной температуре.

Разработанные нанокомпозиты позволили расширить номенклатуру выпускаемых композиционных материалов на основе ПЭВП, и они рекомендованы для использования в различных отраслях народного хозяйства. Разработанные материалы

прошли испытания на предприятии НПП «Полипласт» и показана перспективность их применения для изделий конструкционного назначения.

### **Выводы**

1. В результате проведенной работы получены материалы с комплексом улучшенных технологических и эксплуатационных характеристик на основе ПЭВП с введением нанодобавок различной формы, с различной удельной поверхностью и концентрацией, причем с увеличением удельной поверхности нанодобавок ударная вязкость возрастает на 20%, прочность при разрыве на 30 % по сравнению с исходным полимером.
2. Показано, что использование низкомолекулярного эпоксисодержащего модификатора, способствует улучшению совместимости и распределения нанодобавок в ПЭВП за счет ультразвукового воздействия, что приводит к повышению эксплуатационных характеристик композитов, а также к улучшению их тепло- и термомеханических свойств.
3. Установлено, что наполнение ПЭВП углеродными нанодобавками приводит к повышению устойчивости композиционных материалов к воздействию ультрафиолетового излучения и низких температур.
4. Обнаружена зависимость релаксационных свойств нанокompозитов от степени наполнения добавками и их удельной поверхности. При этом высокие релаксационные свойства и модуль упругости при сжатии наблюдаются при введении в ПЭВП 0,1-0,2 мас. % УНТ с высокой удельной поверхностью. Введение модификатора в нанокompозиты несколько уменьшает значение модуля упругости при сжатии, однако использование ультразвуковой обработки сводит к минимуму этот недостаток.
5. Разработаны армированные наноматериалы на основе ПЭВП и углеродной и базальтовой тканей и установлено, что эти материалы обладают повышенными эксплуатационными, деформационно-прочностными свойствами, стойкостью к трещинообразованию и могут быть рекомендованы в качестве конструкционных материалов при создании изделий технического назначения.

### **Список опубликованных работ**

1. 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. 9-12.

2. Анпилогова В.С., Кравченко Т.П., Будницкий Ю.М., Ней Зо Лин, Осипчик В.С. Реологические свойства композиционных материалов на основе полиэтилена высокой плотности // Пластические массы, 2016. № 5-6. С. 9-12.
3. Анпилогова В.С., Ней Зо Лин, Кравченко Т.П., Осипчик В.С., Николаева Н. Ю., Крылов А.В. Реологические и физико-механические характеристики нанокмозитов полиэтилена низкого давления // Пластические массы, 2017. № 3-4. С.19-22.
4. Ней Зо Лин, Аверьянова М.Н., Осипчик В.С., Кравченко Т.П. Структурно-механические свойства высоконаполненных полиолефиновых композиций // Успехи в химии и химической технологии, 2015. Т. XXVIII. № 3(152). С.55-57.
5. Ней Зо Лин, Илатовский Д.А., Борисова В.С., Осипчик В.С., Кравченко Т.П. Изучение свойств высоконаполненных полиолефиновых композиций // Успехи в химии и химической технологии, 2015. Т. XXIX. № 10(169). С.41-43.
6. Попов В.Д., Попов О.Н., Трофимов Д.В., Жуков Н.П., Ней Зо Лин, Редькина А.А., Фаршатова Л.И. Определение значений температуры структурных переходов в полимерах // Успехи в химии и химической технологии, 2015. Т. XXIX. № 10 (169). С. 53-55.
7. Анпилогова В. С., Кравченко Т. П., Ней Зо Лин, Никонов В. А. Реологические свойства полиэтилена с нанодобавками // Успехи в химии и химической технологии, 2016. Т. XXX. № 10 (179). С. 8-10.
8. Shitov D.Y., Kravchenko T.P., Budnitskii Y.M., Lin N.Z., Osipchik V.S. Polyolefin-based nanocomposites // International Polymer Science and Technology, 2016. Volume 43. Issue 6. P. 9-12.
9. Кравченко Т.П., Колдаева Т.Ю., Ней Зо Лин. О влиянии нанонаполнителей на температуру кристаллизации и плавления. Сборник статей VIII Международной научно-практической конференции «Проблемы и перспективы развития науки в России и мире», 2016. Уфа. Т. 5. С. 51-53.
10. Кравченко Т.П., Жилина О.В., Ней Зо Лин. О влиянии нанодисперсных добавок на термостойкость композиционных материалов на основе полиэтилена. Сборник статей VIII Международной научно-практической конференции «Современные проблемы и перспективные направления инновационного развития науки», 2016. Екатеринбург. Т. 8. С. 71-72.