

Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева

На правах рукописи

Шитов Дмитрий Юрьевич

**Разработка наномодифицированных
полиолефинов**

05.17.06 – Технология и переработка полимеров и композитов

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
кандидат технических наук,
ведущий научный сотрудник
Т.П. Кравченко

Москва - 2015

ОГЛАВЛЕНИЕ

1. ВВЕДЕНИЕ.....	5
2. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	6
2.1 Полиэтилен и полипропилен: общая характеристика свойств и направлений применения.....	6
2.2 Общие аспекты создания наполненных полиолефино.....	9
2.3 Слоистые алюмосиликаты в качестве нанонаполнителей для полиолефинов.....	12
2.4 Наполнение полиолефинов углеродными материалами и нанодобавками.....	18
2.5 Применение полимерных композиционных материалов с нанонаполнителями и перспективы развития исследований в этой области.....	23
3. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	26
3.1 Характеристика исходных веществ и материалов.....	26
3.2 Получение композиционных материалов на основе полипропилена и полиэтилена.....	30
3.3 Методы исследования.....	32
4. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ.....	41
4.1 Исследование влияния нанонаполнителей на структуру и свойства полиэтилена высокого давления.	41
4.1.1. Выбор оптимальной концентрации органобентонита.....	41
4.1.2. Закономерности переработки полиэтилена высокого давления для получения композитов, наполненных органобентонитом.....	46
4.1.3. Модификация системы полиэтилена - органобентонит введением добавок, повышающих совместимость матрицы и наполнителя	51
4.1.4. Теплофизические и фрикционные свойства получаемых композиционных материалов на основе полиэтилена.....	60
4.2. Композиты на основе полипропилена, наполненного углеродными нанонаполнителями.....	64

4.2.1. Физико-механические свойства композиционных материалов на основе модифицированного полипропилена, наполненного углеродными нанонаполнителями	64
4.2.2. Исследование устойчивости композитов на основе полипропилена, наполненного углеродными нанонаполнителями к действию повышенных и пониженных температур.....	72
4.2.3. Исследование устойчивости композитов на основе полипропилена, наполненного углеродными нанонаполнителями к действию ультрафиолетового излучения.....	78
4.2.4. Исследование устойчивости к абразивному износу композитов на основе полипропилена, наполненного углеродными нанонаполнителями	82
4.2.5. Исследование строения полученных композитов методом ИК спектроскопии.....	83
4.2.6. Реологические свойства расплавов полипропилена с добавками углеродных нанонаполнителей	85
4.2.7. Определение температурных зависимостей теплопроводности композитов на основе полипропилена.....	89
4.3. Композиты на основе полипропилена, армированного базальтовым волокном.....	94
4.3.1. Физико-механические свойства композитов на основе полипропилена, армированного базальтовым волокном	94
4.3.2. Реологические свойства расплавов композитов полипропилена армированных базальтовым волокном	99
4.3.3. Устойчивость композитов полипропилена армированного базальтовым волокном с добавками нанонаполнителей к действию УФ излучения.....	102
4.3.4. Термостойкость и морозостойкость композитов на основе полипропилена армированного базальтовым волокном с добавками нанонаполнителей.....	104

5. ВЫВОДЫ.....	110
6. СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	112
7. ПРИЛОЖЕНИЕ	124

1. ВВЕДЕНИЕ

Полиолефины (ПО) являются наиболее крупнотоннажными, доступными и востребованными из всего ассортимента выпускаемых промышленностью полимеров. Поэтому поиск технических решений, направленных на упрощение переработки полиолефинов и создание новых типов композиционных материалов на их основе, – является актуальной задачей. Одним из способов улучшения механических свойств полиолефинов является введение нанонаполнителей, часто показывающих высокую эффективность при относительно невысоком содержании в композиционном материале, что позволяет рассчитывать на значительную экономическую целесообразность такого подхода. Хотя полиолефины в достаточном количестве выпускаются на Российских предприятиях и имеют широкий диапазон свойств, однако их ассортимент не всегда удовлетворяет неуклонно повышающимся требованиям к переработке пластических масс. Так, введение современных дисперсных и волокнистых наполнителей в полиолефины, особенно наночастиц на основе углерода и слоистых силикатов, не до конца изучено и вызывает ряд осложнений при переработке.

Данная работа направлена на проведение комплексного исследования физико-механических и реологических свойств, закономерностей формирования структуры композиционных материалов на основе полиолефинов в присутствии ряда добавок (в том числе и нанодисперсных). Цель работы состоит в разработке новых подходов к созданию композиционных материалов на основе полиолефинов с нанодисперсными и волокнистыми наполнителями, отличающихся высокими технологичными и эксплуатационными свойствами.

2.ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

2.1. Полиэтилен и полипропилен: общая характеристика свойств и направлений применения

Полиэтилен и полипропилен занимают 54 % в общем объеме мирового производства полимеров и являются основой для производства многих композиционных материалов, благодаря разнообразию их свойств, определяющемуся методом синтеза полимерной матрицы и природой иных компонентов, входящих в состав полимерной композиции [1-4].

Промышленностью производится полиэтилен высокого давления (ПЭВД), среднего давления (ПЭСД) и низкого давления (ПЭНД). ПЭВД получают полимеризацией этилена по радикальному механизму с использованием кислорода в качестве инициатора при давлении 160 – 300 бар и температуре свыше 200⁰С [4]. Радикалы этилена, благодаря отсутствию полярной и резонансной стабилизации проявляют высокую химическую активность, обеспечивающую значительную долю процессов передачи цепи на полимер, что находит отражение в наличие коротких ветвлений, как правило, содержащих четное число атомов углерода [5]. Получение полиэтилена в присутствии металлокомплексов титана, циркония и гафния позволяет значительно снизить как температуры проведения реакции до 100 – 120⁰С, так и необходимые давления до 1 – 5 атм. Главной особенностью синтеза ПЭСД и ПЭНД является переход от радикального механизма к ионно-координационному, что способствует подавлению разветвления цепи и проявляется в повышение плотности, степени кристалличности, жесткости и прочности. В целом свойства ПЭНД и ПЭСД сходны, поэтому их часто называют полиэтиленом высокой плотности (ПЭВП) [1-4].

Полипропилен, обладающий приемлемыми механическими свойствами можно получить только в условиях ионно-координационной полимеризации, причем в качестве каталитической системы используются катализаторы Циглера – Натта ($TiCl_3$ ($TiCl_4$ или VCl_4) – AlR_3) [1, 2]. В зависимости от строения катализатора возможно образование как синдиотактического, так и

изотактического полипропилена, причем последний имеет существенно большее прикладное значение и в целом является более доступным полимером (схема 1).

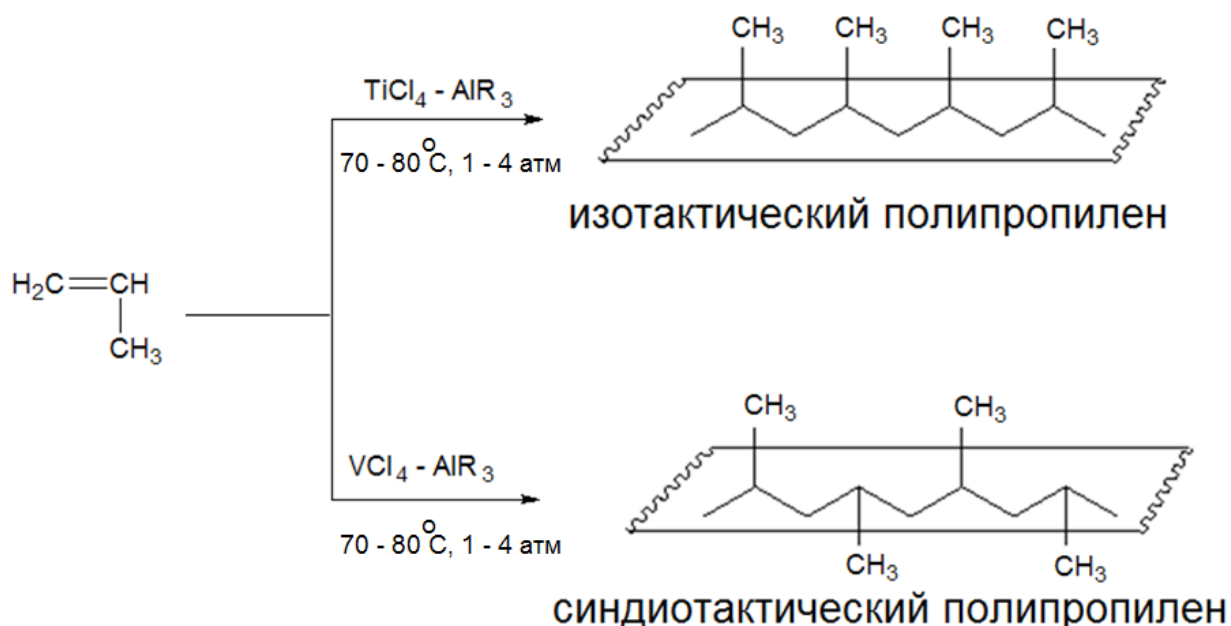


Схема 1.

Широкое применение полиэтилена и полипропилена в первую очередь связано с высокой доступностью и дешевизной этих полимеров, получаемых из этилена и пропилена, которые являются основными продуктами крекинга углеводородов нефти. С другой стороны, полиэтилен и полипропилен обладают своеобразным комплексом свойств, сочетая достаточно высокую прочность, прозрачность, способность переходить в высокоэластическое состояние и хорошую обрабатываемость. Именно широкие возможности переработки полиэтилена и полипропилена любыми методами, пригодными для термопластов, позволяют достигать значительной варибельности в отношении технологического режима получения изделий на их основе [6].

Особенностью стереорегулярного полипропилена и полиэтилена низкого давления является высокая степень кристалличности, составляющая 50 – 75% и 80 – 90 % соответственно. Полиэтилен и полипропилен кристаллизуются преимущественно с образованием сферолитов, размер которых варьируется от

десятков до сотен микрон в зависимости от скорости охлаждения их расплава [7].

Полиэтилен и полипропилен обладают высокой химической стойкостью, атмосферостойкостью, малым водопоглощением, высокой прозрачностью. Вместе с тем температура текучести полиэтилена на 30 – 50⁰С ниже, чем у изотактического полипропилена, который может выдерживать кратковременное нагревание до 120 -130 ⁰С и длительное до 100 ⁰С [7 - 9].

Отличительной особенностью свойств полипропилена является низкая плотность, газопроницаемость и высокие диэлектрические свойства. К числу недостатков полипропилена следует отнести пониженную стойкость к ударным нагрузкам, особенно значительно снижающуюся при понижении температуры, и, как следствие, низкую морозостойкость [7-9].

Для повышения морозостойкости полипропилена прибегают к его пластификации, а также замене на рандом - и блоксополимеры пропилена. Рандомсополимеры пропилена обладают значительной морозостойкостью лишь в некоторых случаях и часто проигрывают полипропилену и особенно блоксополимерам пропилена по этому параметру [10 - 15]. Вместе с тем рандомсополимеры характеризуются более высокой прозрачностью, чем полипропилен и блоксополимеры пропилена, что обозначило интерес к производству и всестороннему исследованию этих высокомолекулярных соединений [8, 10].

Хотя полипропилен обладает достаточно высокими эксплуатационными характеристиками, по совокупности свойств, его нельзя отнести к полимерам конструкционного назначения [16 - 17]. Наибольшее применение полипропилен нашел в сегменте производства упаковочных материалов, деталей автомобилей, пленочных материалов, строительных материалов [10].

Основным методом переработки полипропилена является экструзия, позволяющая получать широкий ассортимент погонажных изделий, таких как листы, трубы, профили, пленки и волокна. Методами литья давлением и вакуум-формования получают материалы, пригодные для упаковки.

Значительным преимуществом полипропилена является возможность его сварки всеми известными способами, что обеспечивает возможность монтажа крупных изделий и систем, в том числе и систем трубопроводов [17].

Полипропилен пригоден к вторичной переработке преимущественно методом экструзии без заметного снижения временного сопротивления разрушению при растяжении и лишь после многократных циклов при переработке – эксплуатации ПП теряет прочность и приобретает хрупкость, как полагают, за счет сшивки его цепей [18 - 23].

2.2. Общие аспекты создания наполненных полиолефинов

Основной целью, которая преследуется при наполнении полимеров, является снижение себестоимости изделий на их основе. В подавляющем большинстве случаев введение наполнителей приводит к увеличению хрупкости получаемого композиционного материала и катастрофическому снижению его морозостойкости, проявляющемуся особенно значительно при высоких объемных долях наполнителя. При этом максимально возможная степень наполнения для полимеров, перерабатываемых из расплава, лимитируется величиной вязкости расплава и, как правило, не превышает 40%. Наполнение всегда приводит к затруднениям при формовании изделий, что связано с повышением вязкости расплава по сравнению с расплавом ненаполненного полимера [16, 24].

В целом комплекс свойств наполненных полимеров определяется совместным действием ряда факторов, наиболее значимыми из которых являются: природа термопласта и наполнителя, форма и размер частиц наполнителя, взаимное расположение частиц наполнителя и изменение их локальной плотности по объему образца, концентрация наполнителя [25, 26].

Природа термопласта и наполнителя в первую очередь определяет их совместимость при формовании композиционного материала. Если полимер и наполнитель оказываются несовместимы, то полученное изделие будет иметь пониженные механические характеристики, так как приложение нагрузки приведет к разрушению адгезионной связи, выражающейся в отделении

матрицы от частиц наполнителя. Если работа адгезии, достигаемая при контакте полимера и наполнителя велика, то прикладываемая к композиционному материалу нагрузка будет распределяться более или менее равномерно без значительной концентрации напряжений на границе полимер – наполнитель. При высокой прочности адгезионной связи полимер – наполнитель возможно получение композитов с относительно высокими механическими характеристиками [24 - 29].

Если совместимость полимера и наполнителя недостаточна, то ее в принципе можно улучшить введением сторонних веществ, являющихся бифильными в отношении как полимера, так и наполнителя. Так как непосредственное аппретирование наполнителя является весьма дорогостоящей операцией, то часто прибегают к введению в композит сополимеров, содержащих кроме неполярных звеньев определенное количество полярных. Типичным примером такого рода сополимера – является сополимер этилена и винилацетата, широко известный как севилен и повышающий ударную прочность наполненных композиций. Еще один подход состоит в ведении эластопластов, которые значительно повышают морозостойкость получаемых композиционных материалов [30 - 32].

Не меньшее значение имеет размер и форма частиц наполнителя. Если полимер и наполнитель термодинамически совместимы, то увеличение дисперсности наполнителя приводит к увеличению величины суммарной поверхности раздела, что приводит к увеличению работы адгезии на единицу объема композита. Поэтому известно, что с уменьшением определяющего геометрического размера частиц дисперсной фазы, прочность наполненных полимеров возрастает. Приросту механических свойств наполненных полимерных материалов способствует и высокий коэффициент формы частиц наполнителя. Если полимер и наполнитель несовместимы, то уменьшение размера частиц наполнителя и отклонение их формы от сферической, в меньшей степени снижают механические свойства итогового композита, чем наполнители с малой дисперсностью и формой частиц, близкой к сферической

[33 - 35].

Хотя отмеченные выше закономерности типичны для полимеров, наполненных дисперсными наполнителями, они не исчерпывают всего многообразия влияния размера и формы наполнителя на механические свойства результирующего композита. В этом отношении особое место занимают волокнистые наполнители, такие как стекловолокно и углеродное волокно, которые способны армировать композит, в значительной мере реализуя собственную прочность. Разумеется, такие композиционные материалы имеют значительную анизотропию механических свойств. Хотя волокнистые наполнители повышают механические свойства полимерных композиций их высокая стоимость и значительные требования к технологии формования изделий до настоящего времени сдерживают их повсеместное применение. В целом, применение волокон в качестве наполнителей целесообразно в производстве материалов, предназначенных для работы в режимах повышенных механических нагрузок, и там, где необходимы высокие теплофизические свойства. Необходимо отметить, что полимерные композиционные материалы, наполненные углеродными волокнами, обладают значительной электрической проводимостью [36 - 40].

В случае применения дисперсных наполнителей, повышение механических свойств наполненных полимеров связано со структурированием системы. В области высоких концентраций дисперсных наполнителей становится возможным формирование сплошной коагуляционной структуры, причем частицы наполнителя оказываются окружены оболочкой из частично ориентированного полимера [24 - 32].

В связи со структурированием наполненных полимерных композитов большое значение имеет распределение наполнителя по их объему, которое должно быть максимально равномерным. Для обеспечения равномерного распределения наполнителя по всему объему часто прибегают к введению лубрикантов, представляющих собой сложные эфиры длинноцепочечных одноосновных карбоновых кислот или их цинковые (кальциевые) соли [24].

Очевидно, что решающее значение играет концентрация наполнителя. С увеличением концентрации наполнителя, как правило, увеличивается теплостойкость, огнестойкость, жесткость, твердость образующегося композиционного материала. Если наполнитель является дисперсным, то с увеличением его концентрации уменьшается анизотропия механических свойств результирующего композита [24 - 32].

Вместе с тем, введение обычных наполнителей сопровождается увеличением температуры хрупкости композита, снижением ударной прочности и ростом вязкости расплава. Поэтому задача поиска новых типов наполнителей, улучшающих механические свойства и минимизирующих перечисленные недостатки – является актуальной задачей, задающей вектор исследований в этой области несколько последних десятилетий. В этом отношении значительный прогресс был достигнут за последние два десятилетия с введением в практику нанонаполнителей [41].

2.3. Слоистые алюмосиликаты в качестве нанонаполнителей для полиолефинов

Слоистые алюмосиликаты относятся к категории одних из наиболее перспективных наполнителей при изготовлении полимерных композиционных материалов. Введение слоистых алюмосиликатов в полимерные композиции позволяет в ряде случаев повысить механические свойства за счет увеличения ударной прочности. Кроме того, значительно возрастает химическая стойкость, огнестойкость и химическая стойкость получаемых материалов [42, 43].

Слоистые алюмосиликаты образованы из ряда слоев, которые обладают отрицательным зарядом, причем в пространстве между слоями расположены катионы, компенсирующие отрицательный заряд слоев. По величине заряда слоя выделяют следующие типы слоистых наполнителей: нейтральные пирофиллиты, слабо заряженные смектиты (-0,2 - 0,6), вермикулиты (-0,6 - 0,9), несущие единичный отрицательный заряд слюды, сильно отрицательно заряженные «хрупкие слюды» и хлориты, заряд слоев которых может варьироваться в широких пределах [44, 45].

Из числа слоистых наполнителей особый интерес представляет диоктаэдрический смектит – монтмориллонит. Монтмориллонит, как и другие слоистые силикаты семейства 2:1, построен двумя кремнеоксидными тетраэдерами окружающими алюмооксидный октаэдер, образующими тетраэдрические и октаэдрические сетки (рис. 1), формирующие пластины толщиной 0.96 нм [46, 47].

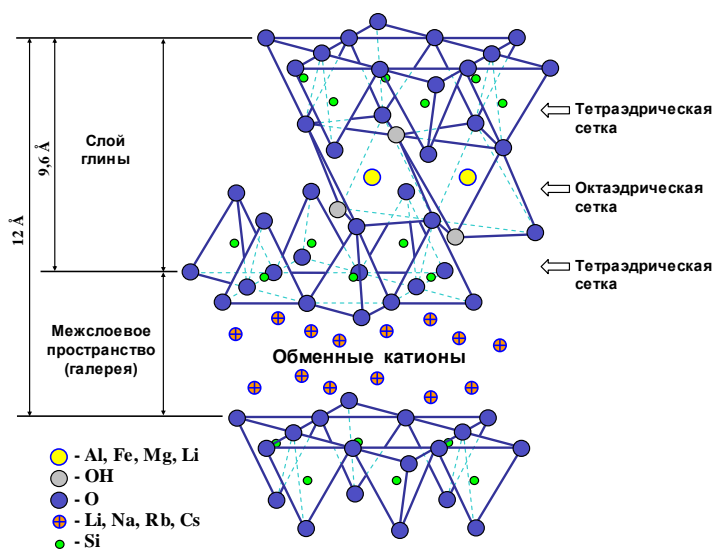


Рис. 1. Структура слоистых силикатов 2:1 [10]

Между пластинами, имеющими отрицательный заряд, распределены катионы металлов, компенсирующие его. Расстояние между пластинами зависит от радиуса противоиона, влажности окружающей среды и составляет величину близкую к 0,3 нм. Длина пластин может изменяться в широких пределах, от десятков до сотен нанометров и в большинстве случаев близка к 200 – 300 нм [46, 47].

Десятки и сотни пластин и противоионов уложены параллельно друг другу и формируют тактоиды, из которых и состоит монтмориллонит. Монтмориллонит – является представителем природных алюмосиликатных глин и проявляет ярко выраженные ионно-обменные свойства. Селективность ионного обмена определяется зарядом катионов. Так, многозарядные катионы способны вытеснять из межслоевого пространства катионы меньшей зарядности, причем катионы натрия и особенно лития вытесняются всеми известными катионами, включая четвертичные аммонийные [48 - 51].

Если полиолефин не совместим с монтмориллонитом, как бывает без предварительной гидрофобизации последнего, то в результате наполнения образуются микрокомпозиты, содержащие частицы наполнителя, геометрические параметры которых остаются практически неизменным. Такие композиционные материалы мало чем отличаются от обычных, получаемых путем наполнения полиолефинов тальком или мелом. Ситуация кардинальным образом изменяется при гидрофобизации монтмориллонита или введении полярных групп в полиолефины.

Если полимер совместим с монтмориллонитом, то наблюдается его интеркаляция (проникновение) внутрь тактоидов, сопровождающееся увеличением межпакетного расстояния. В пределе, если межпакетное расстояние столь велико, что взаимодействие между ними мало, то возможен полный распад тактоидов. Поэтому введение монтмориллонита позволяет получать два типа композиционных материалов: интеркалированные и эксфолиированные. В интеркалированных композитах пакеты сохраняют свою параллельность, но расстояние между ними увеличивается. Напротив, в эксфолиированных композитах параллельность между пакетами отсутствует, а тактоиды оказываются предельно разрушенными (рисунок 2).

Очевидно, что граница между интеркалированными и эксфолиированными композитами на основе монтмориллонита является условной, так как разрушение тактоидов происходит с поверхности раздела, что может приводить лишь к частичной эксфолиации тактоидов. Суммируя отмеченные выше особенности полимерных композитов монтмориллонита, спектр возможных структур можно приблизительно описать рисунком 2. Схема, приведенная на рисунке 2, также соответствует основным стадиям, отвечающим эволюции системы полимер – монтмориллонит при переходе от отдельно существующих компонентов к эксфолиированным композитам [55 - 60].

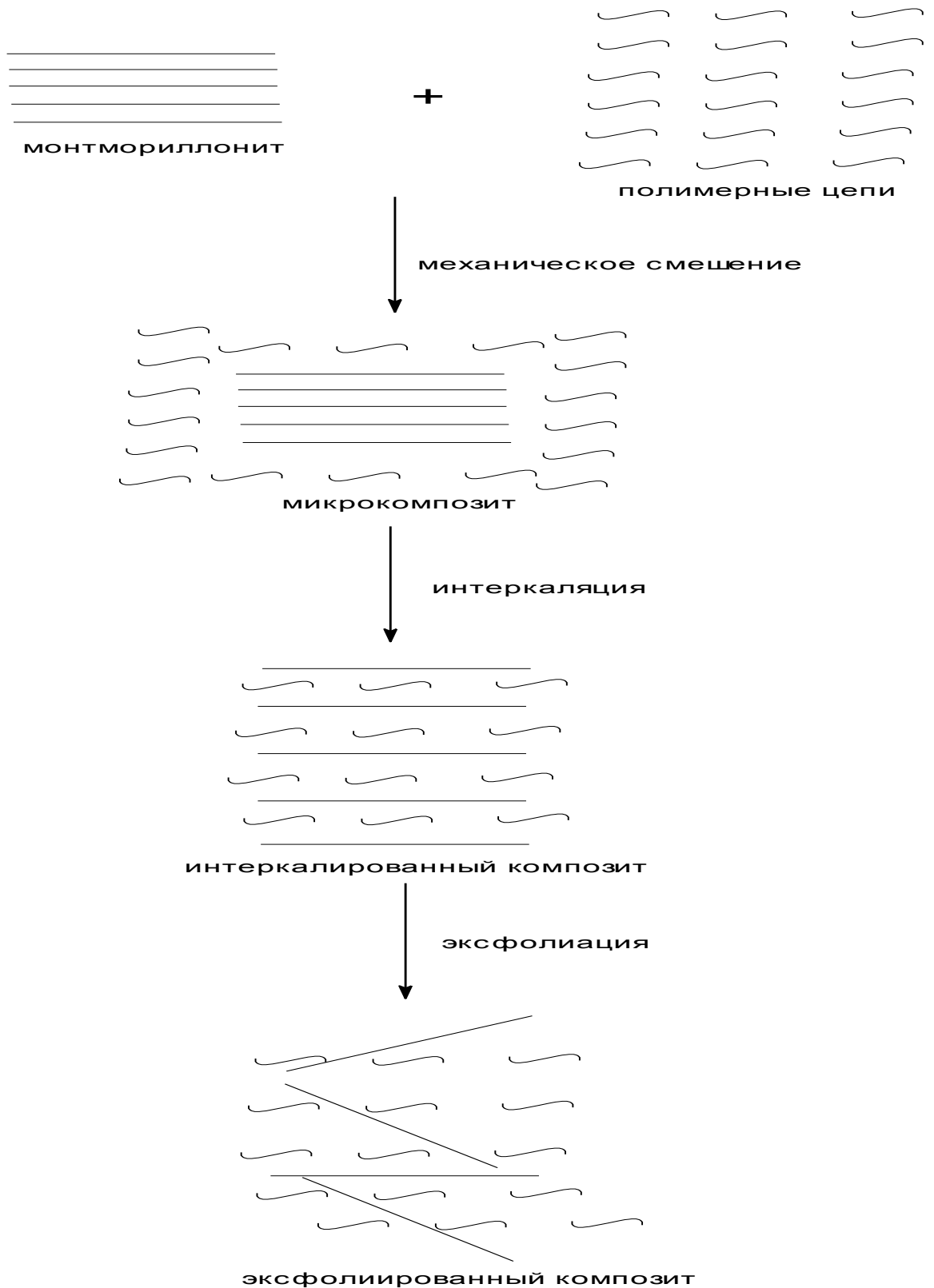


Рис.2. Схема образования композитов на основе полимеров и монтмориллонита

Экспериментальным критерием для отнесения композитов монтмориллонита к одному из перечисленных типов являются результаты рентгеноструктурного анализа. Если в рентгенограммах композитов

наблюдаются несмещенные рефлексы, характерные для силикатов, то это обстоятельство позволяет отнести исследуемый композит к структурной категории микрокомпозитов. При смещении рефлексов в сторону меньших углов, можно констатировать наличие интеркаляции полимера и тактоиды. Исчезновение рефлексов, соответствующее предельному разобращению пакетов, свидетельствует о протекании процесса эксфолиации [61].

Полимерные композиты монтмориллонита могут быть получены при введении наполнителя в расплав или раствор полимера, а также путем полимеризации мономера, который уже распределен внутри тактоидов. Если при получении композитов в растворе или путем полимеризации мономера образуются интеркалированные композиты, то в расплаве возможно получение эксфолиированных [62 - 63].

Главным преимуществом наполнения полимеров монтмориллонитом, является возможность достижения высокой дисперсности наполнителя, соответствующей наноразмерной области, в процессе синтеза. Поэтому монтмориллонит относят к категории нанонаполнителей.

Полимерные композиты, наполненные монтмориллонитом, выгодно отличаются от ряда своих аналогов комплексом ценных свойств, объединяющим повышенную термостабильность, химическую стойкость, низкую газопроницаемость и проницаемость в отношении водяного пара. Такие композиты не требуют введения антипиренов, так как наполнение монтмориллонитом приводит к поверхностному коксованию, уменьшению образования аэрозолей при горении и снижению выхода диоксида углерода. Механические свойства, включая ударную прочность, по крайней мере, не ухудшаются при наполнении большинства полимеров монтмориллонитом [64 - 67].

В настоящее время получен ряд наполненных монтмориллонитом композитов на основе полярных полимеров самого различного строения, напротив наполнение неполярных полимеров, в том числе полиэтилена и полипропилена, изучено лишь в малой степени [63].

2.4. Наполнение полиолефинов углеродными материалами и нанодобавками

Углеродные материалы давно зарекомендовали себя в качестве наполнителей при изготовлении композиционных материалов на основе полимеров [16, 68-69]. Так, применение сажи и технического углерода позволяет не только снизить себестоимость изделий на основе полимеров, но и придать им электрическую проводимость. Хотя электрическая проводимость наполненных техническим углеродом полимерных диэлектриков наступает при достаточно высоких степенях наполнения, составляющих 10 – 15 %, а ее зависимость от концентрации углерода носит пороговый характер, возможность придания антистатических свойств полимерным материалам является принципиальным преимуществом [70, 71]. Как известно, введение обыкновенных инертных наполнителей почти всегда негативно сказывается на физико-механических характеристиках материалов, что в полной мере относится к наполнению полимеров техническим углеродом [16, 36, 41]. Так, наполнение полипропилена без его предварительной ориентации техническим углеродом приводит к повышению жесткости, снижению ударной прочности, убыли разрывного удлинения [72, 73]. Примечательно, что зависимость временного сопротивления разрушению при растяжении от концентрации технического углерода проходит через максимум, причем максимуму отвечает степень наполнения порядка 10% [74]. Однако введение технического углерода в количестве, большем 10 мас. % в полипропилен, приводит к резкому снижению прочности композита. Напротив, термостойкость полипропилена (ПП) возрастает по мере увеличения степени наполнения техническим углеродом (ТУ) (рис. 3) [75, 76].

Применение ориентированного полипропилена для изготовления композитов с техническим углеродом позволяет повысить физико-механические свойства по сравнению с неориентированным аналогом [73].

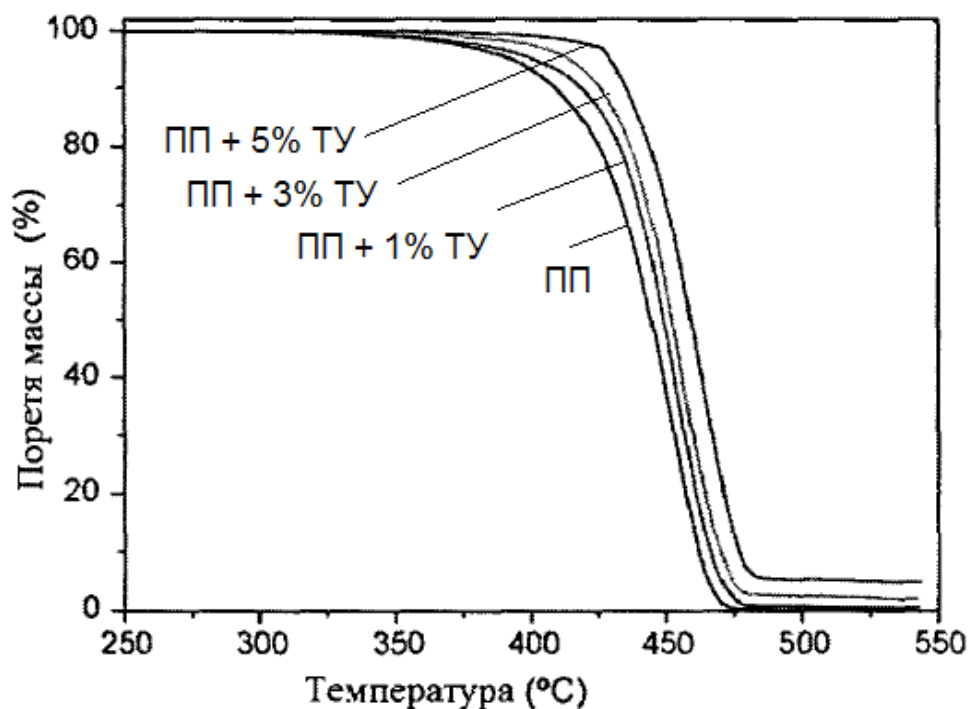


Рис. 3. Кривые ТГА для композитов на основе полипропилена различной степени наполнения техническим углеродом [75, 76]

В целом целесообразность наполнения полиолефинов и других полимеров техническим углеродом зависит от соотношения прироста электрической проводимости и снижения физико-механических свойств. Поэтому в последние два десятилетия акцент в изучении углеродных материалов в качестве наполнителей сместился в сторону его наноразмерных форм, к числу которых относятся одностенные и многостенные углеродные нанотрубки и углеродные нановолокна (рис. 4) [77 - 82].

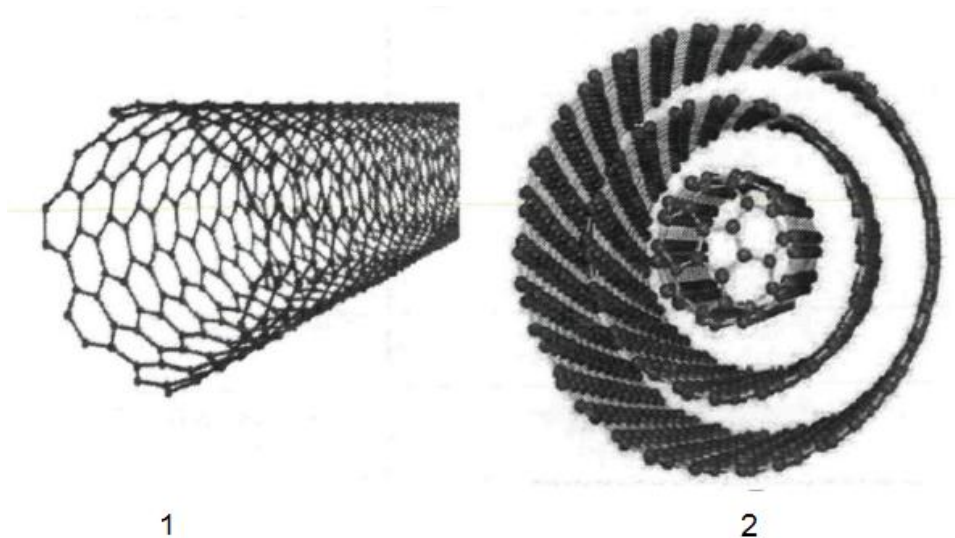


Рис. 4. Одностенные – 1 и многостенные – 2 углеродные нанотрубки.

Структурной единицей всех перечисленных наноразмерных форм углерода являются единичные слои графита, известные под названием графен. Углеродные нанотрубки построены из свернутых слоев графена, причем число слоев графена определяет как диаметр, так и их свойства. Примечательно, что если нанотрубки состоят более чем из одного слоя графена, то они отстоят друг от друга на постоянное расстояние равное 0,34 нм, совпадающее с таковым для графита [76]. Характерной особенностью нанотрубок углерода является их выраженная анизодиаметричность. Так диаметр углеродных нанотрубок не превышает нескольких десятков нанометров при их длине до нескольких микрометров [82]. Нанотрубки углерода могут принимать зубчатые, зигзагообразные и спиральные формы (рис. 5). Интересной особенностью последней формы является наличие хиральности обусловленной спиральностью [83 - 85]. Подобные типы хиральных соединений характерны и для некоторых низкомолекулярных органических молекул, например гелиценов.

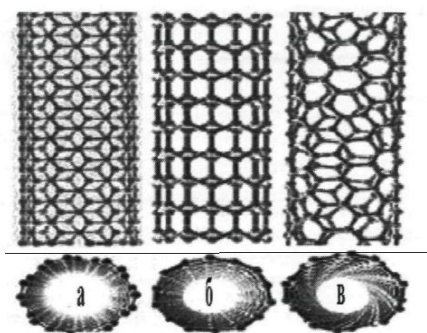


Рис. 5. Зубчатые – 1, зигзагообразные – 2 и спиральные – 3 формы углеродных нанотрубок [76, 82]

Другим типом нанообъектов на основе углерода являются углеродные нановолокна. Углеродные нановолокна построены свернутыми графеновыми слоями конической формы, характеризующимися телесным углом (α) и расположенными таким образом, что вершины конусов расположены по прямой, перпендикулярной мнимой поверхности основания (рис. 6) [76, 86, 87].



Рис. 6. Схема строения углеродных нановолокон [76, 86, 87]

В зависимости от величины угла α углеродные нановолокна делятся на два типа: «елочка» и «бамбук». Для углеродных нановолокон с морфологией «елочка» характерен значительный телесный угол, тогда как для типа «бамбук» он весьма мал, но все же не равен нулю. Равенство нулю телесного угла означало бы переход углеродных нановолокон в углеродные нанотрубки [76, 86, 87].

Углеродные нановолокна получают путем катализируемого железом газофазного осаждения [88]. Углеродные нанотрубки также возможно получить газофазным осаждением [89, 90], однако более широко распространен метод синтеза в электрическом разряде. Типичная методика получения углеродных нанотрубок заключается в электродуговом распылении графита, используемого в качестве электрода, при возможно меньшем токе плазмы. При этом прилагаемая разность потенциалов составляет около 20В, а расстояние между электродами в несколько миллиметров. В результате происходит почти полный перенос графита с анода на катод, а выход нанотрубок на катоде часто достигает 55 - 63%. Для выделения нанотрубок из смеси продуктов, образующихся на катоде, их диспергируют в метаноле в присутствии ультразвука с последующим центрифугированием. После центрифугирования следуют финальные стадии промывки азотной кислотой и сушки в кислород-водородном потоке в течение нескольких минут [91].

Углеродные нановолокна и углеродные нанотрубки обладают уникальным сочетанием свойств. Углеродные нановолокна проявляют значительную упругость, увеличивающуюся с убылью диаметра, приблизительно в соответствии с уравнением: $E = kd^{-1}$. Углеродные нанотрубки обладают модулем упругости до $5 \cdot 10^3$ ГПа и феноменальной прочностью на

разрыв, достигающей $5 \cdot 10^2$ ГПа [92]. Отличительной особенностью углеродных наноматериалов является наличие высокой электрической проводимости. Для нанотрубок электрическую проводимость можно контролировать; она изменяется в широком диапазоне, от величин характерных для полупроводников до значений, свойственных типичным металлам [76].

Как и композиты на основе слоистых силикатов, полимеры, наполненные углеродными наноматериалами, можно получать в расплаве [93, 94], растворе [95, 96] и полимеризацией в присутствии нанонаполнителя [97, 98].

Наполнение углеродными наноматериалами полимеров позволяет придать получаемым композитам электропроводность, причем концентрация наполнителя значительно ниже, чем при использовании технического углерода [76, 99, 100]. Кроме того, не наблюдается ухудшения физико-механических свойств таких композитов, а в ряде случаев наблюдается значительное увеличение как модуля упругости, так и временного сопротивления разрушению по сравнению с исходным полипропиленом [101 - 107]. Хотя числовые данные по наполнению одного и того же полимера одним и тем же углеродным нанонаполнителем сильно отличаются у различных авторов, качественно результат остается одним и тем же – увеличение механических свойств композита по сравнению с ненаполненной полимерной

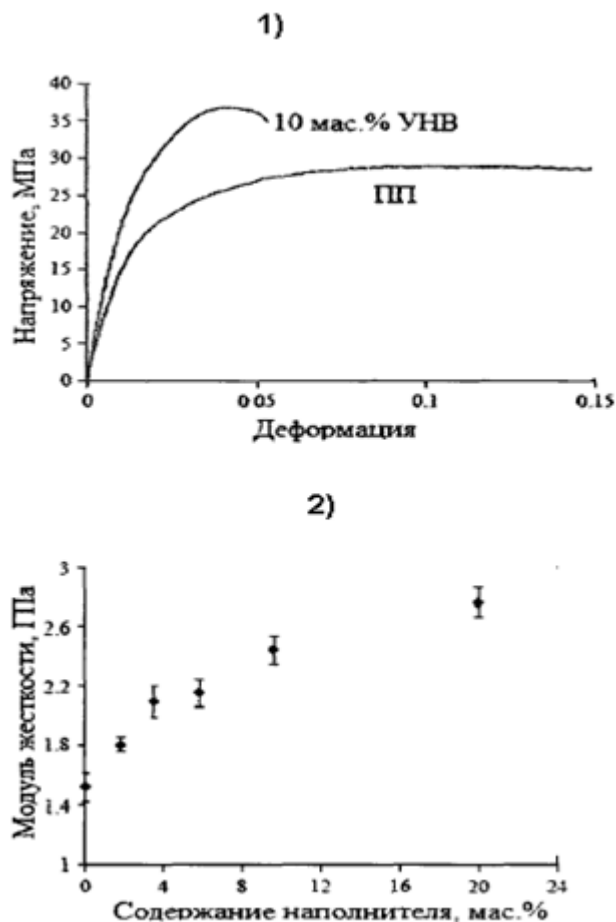


Рис. 7. Зависимости: « $\sigma - \epsilon$ » для ненаполненного полипропилена и его композита с 10мас.% углеродных нановолокон - 1; модуля упругости от содержания наполнителя – 2 [76, 107]

матрицей [101 - 107]. Так, в работе [107] получены данные по зависимости разрывного напряжения и модуля упругости от концентрации углеродных нановолокон при наполнении ими полипропилена (рис. 7).

В случае наполнения полимеров нанотрубками эффект упрочнения композитов наблюдается уже при их концентрации около 1 мас.%. Однако нанотрубки значительно более дороги, чем углеродные нановолокна [108].

В отношении зависимости прочности и модуля упругости полимерных композитов, наполненных нанотрубками, от их концентрации отмечается, что введение нанотрубок в количестве, превышающем 1 мас.%, не оказывает существенного влияния на величины упомянутых характеристик, а иногда и снижает их. Таким образом, чрезмерное увеличение степени наполнения полимеров углеродными нанотрубками не только увеличивает себестоимость получаемых композиционных материалов, но и приводит к снижению технологичности процесса формования, а в ряде случаев и к ухудшению механических свойств изделия [76, 106].

При формовании наполненных углеродными наноматериалами изделий из расплава наблюдается не только изменение физических и физико-механических свойств, но и изменение структуры матрицы. Так, в соответствии с результатами ряда работ, углеродные нановолокна и нанотрубки могут выступать в качестве центров кристаллизации, увеличивая ее скорость и изменяя морфологию образующихся надмолекулярных структур [76, 90, 109].

2.5. Применение полимерных композиционных материалов с нанонаполнителями и перспективы развития исследований в этой области

Хотя перспективы использования полимерных композиционных материалов, наполненных наноразмерными объектами, является инновационной областью исследования, объемы реального производства таких материалов невелики, что связано с одной стороны с высокой стоимостью наноматериалов, а с другой стороны с необходимостью введения новых технологических решений и оборудования для изготовления таких композитов.

Однако в некоторых высокотехнологических областях полимерные композиты с нанонаполнителями уже получили прикладное значение. Так, наполненные углеродными нановолокнами и углеродными нанотрубками полимеры уже используются в электронике, электротехнике, биотехнологии и медицине, несмотря на их высокую стоимость, определяющуюся преимущественно высокой ценой углеродных нанонаполнителей. Вместе с тем, развитие методов получения углеродных нановолокон и углеродных нанотрубок влечет неуклонное снижение их стоимости. Полимеры, наполненные слоистыми алюмосиликатами, способными диспергироваться при взаимодействии с полимерной матрицей до наноразмерного уровня, нашли применение в качестве конструкционных материалов в автомобилестроении и космической отрасли, реализовано производство труб [110-112].

Понятно, что использование нанонаполнителей должно снизить потребность в производстве дорогих полимеров конструкционного назначения и обеспечить, по крайней мере, их частичную замену композитами на основе относительно дешевых полимеров. Так как среди полимеров, выпускаемых промышленностью, наименьшей себестоимостью обладают полиолефины, такие как полиэтилен и полипропилен, то следует уделить особое внимание нанокompозитам на основе именно этих полимеров. Примечательно, что нанокompозиты на основе полимеров, содержащих полярные группы, исследованы достаточно полно, напротив, нанонаполненные неполярные полимеры исследованы в гораздо меньшей степени. Хотя композитам на основе полипропилена и полиэтилена низкого давления, наполненным слоистыми нанонаполнителями, уделяется значительное внимание, материалы на основе полиэтилена высокого давления, наполненные слоистыми нанонаполнителями практически не изучены. При этом объем мирового производства ПЭВД превосходит совокупный объем производства ПЭНД и ПЭСД. Кроме того, ощущается недостаток исследований механических свойств композитов на основе полипропилена и углеродных нанонаполнителей, особенно в области малых степеней наполнения, которые именно и представляют наибольший

интерес с позиции экономической целесообразности организации их реального производства.

Руководствуясь этими особенностями индустрии полимеров наполненных нанодобавками, настоящая работа посвящена исследованию физико-механических свойств и структуры композитов на основе полиэтилена высокого давления наполненного слоистыми алюмосиликатами и полипропилена, наполненного углеродными нанодобавками различных форм в области малых степеней наполнения.

3. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

3.1. Характеристика исходных веществ и материалов

3.1.1. Полипропилен

В качестве полимерной матрицы был использован полипропилен (ПП) марки 01030 (Carlen), изготовленный в соответствии с ГОСТ 26996-86. Среднечисловая молекулярная масса Carlen составляет $3,5 \cdot 10^5$ при параметре полидисперсности Шульца, равном 4,5. Свойства исходного полипропилена приведены в таблице 1. Цена полипропилена (Carlen) составляет 78 руб/кг.

Таблица 1. Свойства полипропилен марки 01030 (Carlen) по ГОСТ 26996-86.

Свойство	Значение
ρ , г/см ³	0,9–0,91
ПТР при T=230 °С, нагрузка 2,16 кг, г/10 мин	2,6
Предел прочности при растяжении, МПа	22
Относительное удлинение при разрыве, %	50
Модуль упругости при изгибе, МПа	67
Ударная вязкость без надреза, кДж/м ²	70
Разрушающее напряжение при изгибе, МПа	35
Среднечисловая молекулярная масса	350000
Степень кристалличности, %	70
Температура стеклования, °С	–10
Температура плавления, °С	160 –170
Морозостойкость, °С	–10
Теплостойкость по Вика, °С	100

3.1.2. Полиэтилен низкой плотности (полиэтилен высокого давления (ПЭВД))

В качестве полимерной матрицы был использован также ПЭВД марки 158-13-020, изготовленный в соответствии с ГОСТ 16337-77. Свойства исходного ПЭВД приведены в таблице 2. Цена ПЭВД марки 158-13-020 составляет 80 руб/кг.

Таблица 2. Свойства ПЭВД марки 158-13-020, изготовленного по ГОСТ 16337-77.

Показатель	Значение
ПТР, г/10 мин, 190°C, 2.16 кг	1,5-2,5
ρ , г/см ³	0,9170-0,9210
Предел текучести при растяжении, МПа, не менее	9,3
Прочность при разрыве, МПа, не менее	11,3
Относительное удлинение при разрыве, %, не менее	600
Прочность при изгибе, МПа	12-17
Усадка при литье, %	2-3
Температура плавления, °C	105-108
Температура хрупкости, °C	-100

3.1.3. Гидрофобизированный монтмориллонит (органобентонит)

В качестве наполнителя использовался органобентонит (ОБ) марки CROSSTONE BS-1, способный при диспергировании в полимерах образовывать наноразмерные структуры. CROSSTONE BS-1 получают обработкой натриевой формы монтмориллонита хлористым октадециламмонием. Цена CROSSTONE BS-1 составляет 130 руб/кг.

CROSSTONE BS-1 представляет белый порошок с желтоватым оттенком, влажностью не более 3,5% после прогрева при 95°C в течение 2 часов. Средний размер частиц CROSSTONE BS-1 составляет 6 мкм, а расстояние между слоями внутри тактоидов 3,1 нм.

3.1.4. Углеродные нанотрубки (УНТ)

В качестве нанонаполнителя в работе использовались углеродные нанотрубки, полученные каталитическим термолизом метана на катализаторе кобальт – молибден, нанесенном на оксид магния. В зависимости от содержания оксида магния в катализаторе возможно получение двух типов углеродных нанотрубок: УНТ 1 и УНТ 2. Если массовая доля оксида магния в катализаторе составляет 5 мас.%, то образуются нанотрубки с удельной

поверхностью $277 \text{ м}^2/\text{г}$ при насыпной плотности $0,25 \text{ г}/\text{см}^3$ (УНТ 1). Увеличение количества оксида магния в катализаторе до $99,5 \%$ позволяет получать нанотрубки удельной поверхностью $1308 \text{ м}^2/\text{г}$ при насыпной плотности $0,17 \text{ г}/\text{см}^3$ (УНТ 2).

3.1.5. Углеродные нановолокна

Углеродные нановолокна, использованные в данной работе в качестве наполнителя, были получены на никелевом катализаторе, содержащем $50 \text{ мас.}\%$ оксида магния в соответствии с авторской методикой, разработанной профессором Раковым Э.Г. Средний внешний диаметр частиц углеродный нановолокон составляет около 17 нм , а распределение углеродных нановолокон по величине внешнего диаметра приведено на рис. 8.

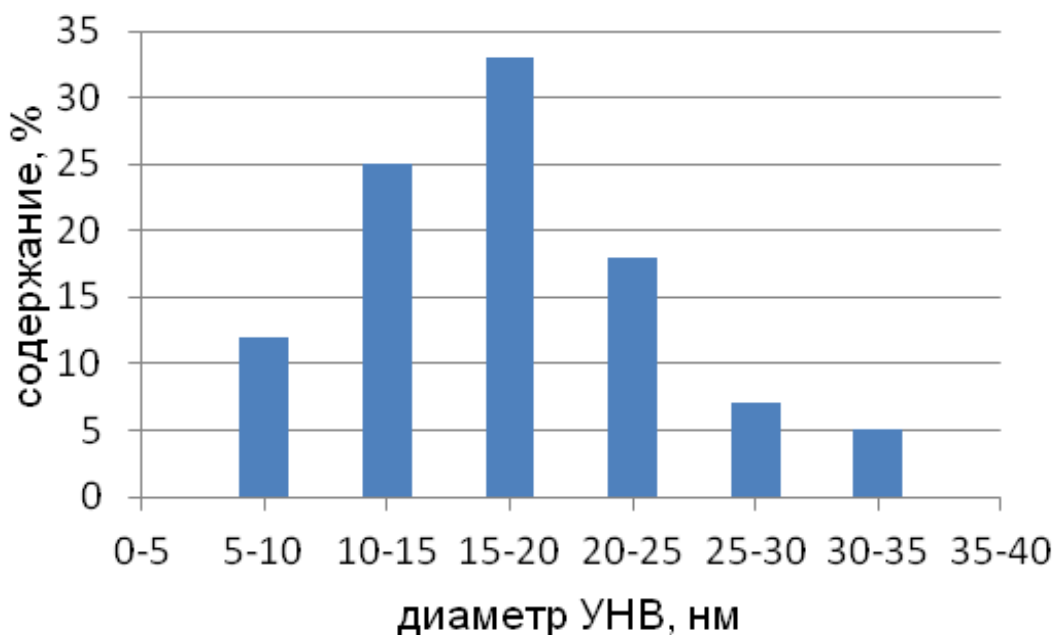


Рис. 8. Распределение углеродных нановолокон, использованных в качестве наполнителя, по величине внешнего диаметра

Данная гистограмма (рис. 8) получена статистической обработкой микрофотографий углеродных нановолокон. Типичная микрофотография углеродных нановолокон, полученная методом просвечивающей электронной микроскопии, приведена на рис. 9.

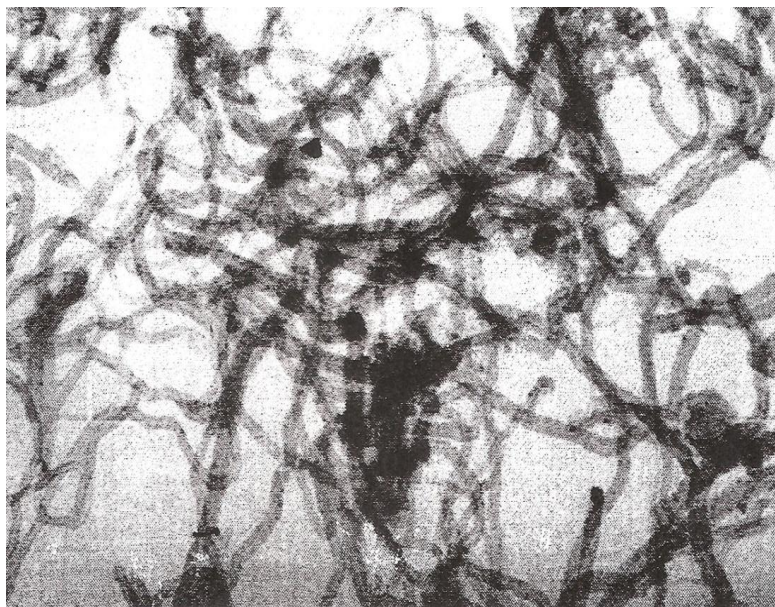


Рис. 9. Микрофотография углеродных нановолокон по данным
электронной просвечивающей микроскопии
3.1.6. Углеродные частицы графенов (ЧГ)

В данной работе были использованы углеродные частицы графенов, полученные в соответствии с патентом РФ № 2480405. В работе были использованы частицы графенов с удельной поверхностью 1833, 1777, 1685 м²/г и их окисленные аналоги, полученные обработкой нитрующей смесью (HNO₃ + H₂SO₄).

3.1.7. Базальтовое волокно

Использовалось базальтовое волокно марки БС 13-3,2-КВ-16 с диаметром элементарной нити 13 мкм, модифицированное замасливателем КВ-16, представляющим низкомолекулярный малеинизированный полипропилен, нанесенный на аппретированную аminosиланами поверхность волокна.

3.1.8. Лапрол (олигооксипропиленгликоль)

Для увеличения адгезии между наполнителем и полимерной матрицей в ряде случаев использовался низкомолекулярный олигооксипропиленгликоль (ООПГ), известный под коммерческим названием «Лапрол».

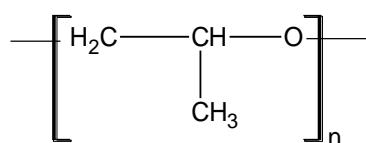


Схема 3. Формула лапрола.

Молекулярная масса лапрола составляет 6000, динамическая вязкость, измеренная при 298К, составляет 630 мПа·с, содержание влаги не более 0,1%.

Лапрол растворим в спиртах, ацетоне, сложных эфирах.

3.1.9. Тетраэтоксисилан

В качестве модификатора, увеличивающего адгезию полимерной матрицы к наполнителю, а также для лучшего распределения нанодобавок, использовался тетраэтоксисилан. Молекулярная масса тетраэтоксисилана 208 г/моль, температура плавления равна 82°C, плотность 1,38 г/см³ при нормальной температуре, $n_D = 0,9335$.

3.1.10. Низкомолекулярный малеинизированный полибутадиен

В работе использовался низкомолекулярный малеинизированный полибутадиен, полученный маллеинизацией полибутадиена в соответствии с ТУ 38.103641-98 (схема 4).

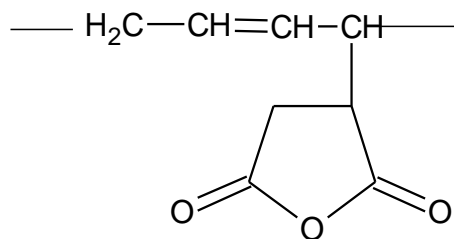


Схема 4. Формула звена малеинизированного полибутадиена.

Низкомолекулярный малеинизированный полибутадиен представляет собой желтую вязкую жидкость (1,9 Па·с при температуре 323К) с кислотным числом 65 мг (гидроксида калия)/ г. Остаточное содержание малеинового ангидрида в низкомолекулярном малеинизированном полибутадиене составляет около 0,3 мас. %.

3.2. Получение композиционных материалов на основе полипропилена и полиэтилена

3.2.1. Получение полимерных смесей

Полимер в форме гранул, наполнитель и модификатор помещали в емкость при интенсивном перемешивании с помощью мешалки (620 об/мин). Затем смесь загружалась в бункер экструдера. В результате экструдирования

смеси получали стренги, которые охлаждали в воде и подвергали ножевому гранулированию размером 3-5 мм. Удаление влаги из гранулированного полимера осуществлялось в сушильном шкафу при температуре 60-70 °С.

В работе был использован двухшнековый лабораторный экструдер с производительностью 5000 г/ч, рабочей частотой вращения шнека (длина 440 мм, диаметр 30 мм, длина кулачков 280 мм) до 150 оборотов в минуту, снабженный водяным охлаждением. Шнеки экструдера вращаются в одном направлении. Шнеки приводятся в движение двигателем мощностью 3000 Вт.

При переработке полиэтилена температура поддерживалась на уровне 160-180 °С, а при переработке полипропилена 210 °С .

3.2.2. Литьё под давлением полимерных смесей

В настоящей работе использована литьевая машина Д-3322 с номинальным объемом впрыска 63 см³, диаметром шнека 36 мм, ходом плиты 25см, временем запираания/раскрытия инструмента три секунды. Литьевая машина имеет четыре зоны обогрева, мощность электрообогрева составляет 3000 Вт. Литьевая машина питается от сети 380 В.

Для получения композитов на основе полиэтилена в трех первый зонах поддерживалась температура 150, 160 и 170 °С соответственно при времени компрессии десять секунд и времени охлаждения восемь секунд.

Для получения композитов на основе полипропилена в трех первых зонах поддерживалась температура 190, 220 и 230 °С соответственно при времени компрессии десять секунд и времени охлаждения восемь секунд.

В результате получали образцы в форме брусков длиной 55,5 мм, шириной 6 мм и высотой 4 мм с точностью до 0,3 мм и лопаток длиной 99 мм, шириной 6 мм и высотой 4 мм с точностью до 0,3 мм.

3.2.3. Прессование композиций полипропилена

Прессование осуществляли на прессе марки УФАН. Материал последовательно выдерживали под давлением 30 кгс/см³ и 150 кгс/см³ по пять

минут при каждом давлении. Температура поддерживалась равной 493К. Затем производили охлаждение с разъемом плит при температуре 323К.

3.3. Методы исследования

3.3.1. Определение показателя текучести расплава (ПТР)

ПТР определяли в соответствии с ГОСТ 11645-73 при нагрузке 2,16 кг и температурах 463 и 503 К для полиэтилена и полипропилена соответственно. В работе использовался вискозиметр марки ИИРТ-М (рис. 10) с длиной и диаметром капилляра 8 и 2,09 миллиметра соответственно.

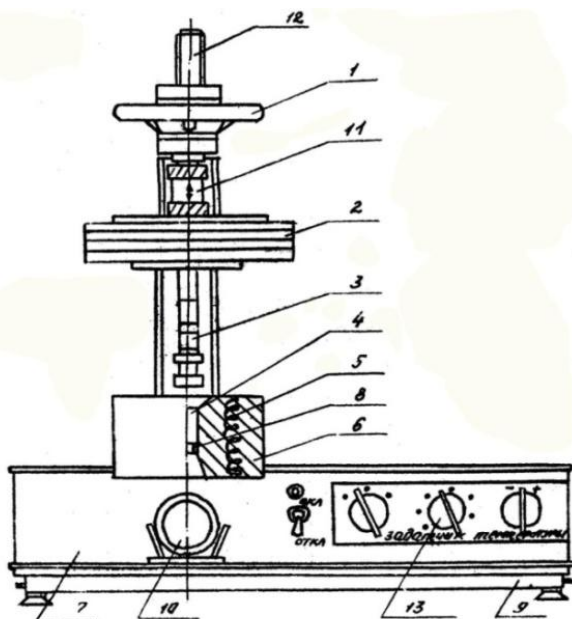


Рис. 10. Устройство ИИРТ-М

Вискозиметр ИИРТ-М состоит из следующих частей:

- 1) штурвал; 2) груз; 3) поршень с направляющей головкой;
- 4) цилиндр; 5) нагреватель;
- 6) теплоизоляция; 7) подставка;
- 8) капилляр; 9) основание;
- 10) зеркало; 11) стопор; 12) стойка;
- 13) регулятор температуры.

ПТР рассчитывается по массе выдавливаемой стренги за заданный промежуток времени по уравнению:

$$\text{ПТР} = 600m/t ,$$

где: m – масса стренги, выраженная в граммах; t – время выдавливания стренги, выраженное в секундах.

3.3.2. определения усадки получаемых образцов

Усадку определяли измерением изменения длины бруска от исходной длины 55,5 мм. Усадку (Δ) рассчитывали по уравнению:

$$\Delta = (55,5 - l) 100\% / 55,5 ,$$

где: l – текущее значение длины образца.

Значение усадки определялось как среднее из десяти экспериментов, проведенных для каждого образца.

3.3.3. Определение прочности образцов при деформации на изгиб

Определение прочности композитов на изгиб осуществлялось в соответствии с ГОСТ 6806-73 методом двухопорного изгиба. Испытаниям подвергались образцы в форме брусков 55,5 x 6 x 4 мм при межопорном расстоянии в 4 см. Предел прочности на изгиб рассчитывали по уравнению:

$$\sigma_{и} = 1,5 (Pa)/(bc^2) ,$$

где: $\sigma_{и}$ – предел прочности на изгиб (разрушающее напряжение); a – межопорное расстояние; b , c – ширина и толщина образца соответственно, P – величина прилагаемой нагрузки.

Значения прочности при изгибе определялись как среднее из десяти экспериментов, проведенных для каждого образца.

3.3.4. Определение ударной вязкости образцов по Шарпи

В данной работе ударную вязкость по Шарпи (УВШ) определяли в соответствии с ГОСТ 4647-80. Ударную вязкость по Шарпи рассчитывали по уравнению:

$$a_n = A_n/(ab) ,$$

где: a_n – ударная вязкость по Шарпи; A_n – затрачиваемая энергия удара на разрушение образца без надреза; a , b – ширина и толщина в середине образца.

Значения ударной вязкости по Шарпи определялись как среднее из десяти экспериментов, проведенных для каждого образца.

Для проверки морозостойкости образцов их выдерживали при температуре 243 К в течение одной недели с последующим измерением их ударной вязкости по Шарпи.

3.3.5. Определение механических характеристик композиционных материалов при разрыве

Напряжение и относительное удлинение образца, соответствующее его разрыву определяли по ГОСТ 11262-80. Указанные параметры определяли на разрывной машине при скорости деформирования лопатки с геометрическими параметрами 99 x 6 x 4 мм, равной 50 мм/мин.

Разрывную прочность образцов (σ_p) определяли в соответствии с уравнением:

$$\sigma_p = P/(a \cdot b) ,$$

где: P – нагрузка; a , b – толщина и ширина образца в самой узкой части.

Разрывное удлинение (ϵ_p) определяли, отмечая начальную длину образца (l_0), и увеличение длины образца в момент его разрушения (Δl) в соответствии с уравнением:

$$\epsilon_p = (\Delta l/l_0)100\%$$

3.3.6. Определение устойчивости композиционных материалов к абразивному износу

Испытания на абразивный износ проводились в соответствии с ГОСТ 11012-69 при помощи абразивметра (рис. 11).

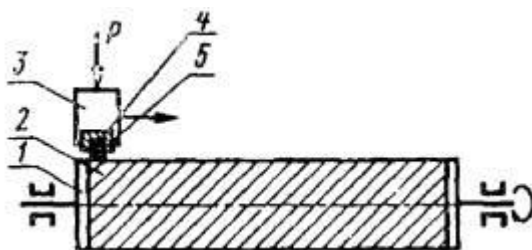


Рис. 11. Устройство абразивметра: 1 – вращающийся цилиндр; 2 – шлифовальная шкурка; 3 – патрон; 4 – держатель; 5 – образец

К патрону прикладывается внешняя нагрузка величиной от одного до пяти кгс. Образцы полимерных композиционных материалов для испытания на абразивный износ имели следующие геометрические параметры: 1 x 1 x 2 см. Величиной, характеризующей устойчивость материала к абразивному износу, принималась потеря массы при прохождении 1 метра пути по поверхности образца шлифовальной шкуркой.

3.3.7. Построение термомеханических кривых

В данной работе для регистрации термомеханических кривых использован консистометр Хепплера. Термомеханические кривые снимали, используя таблетки диаметром и высотой в 1 см, которые получали прессованием материала в течение 1 минуты при температуре 473 К и давлении 10 МПа.

3.3.8. Определение температуры плавления на плитке

Температуру плавления образцов определяли по показаниям термометра, соответствующим началу плавления образца на специальной полимеризационной плитке.

3.3.9. Исследование структуры образцов полимерных композиционных материалов

Структуру полимеров исследовали методом микроскопии при помощи оптического микроскопа марки ПОЛАМ – Р112 при увеличении в $5 \cdot 10^2$ раз. Большая кратность увеличения достигалась использованием просвечивающего электронного микроскопа марки LEO912 ABOMEGA с увеличением до $5 \cdot 10^5$ крат и разрешением 0,3 нм.

Для определения кристалличности образцов и размеров кристаллитов применяли метод рентгенофазового анализа с использованием дифрактометра Bruker D8 Advance Vario. Съёмку осуществляли при длине волны 1,542 Å с шагом $0.01^\circ 2\theta$ в диапазоне значений углов $4 - 80^\circ 2\theta$ при скорости изменения угла 1° в минуту. Размеры кристаллита рассчитывали по уравнению Шерера:

$$LC = 57,325k\lambda / (\cos\theta (L_{1/2}^2 - s^2)^{1/2}),$$

где: $k = 0,89$; λ – длина волны рентгеновского излучения; $L_{1/2}$ – ширина выраженная в градусах на полувысоте; s – фактор уширения.

3.3.10. Изучение устойчивости полимерных композитов к действию УФ излучения

Испытания проводили в камере марки ORMALAB (Италия), снабженной лампой, излучающей в диапазоне длин волн от 0,29 до 0,32 мкм. Образцы помещали в камеру на заданное время с последующим измерением прочности и ударной вязкости по Шарпи.

3.3.11. Реологические исследования и определение энергии активации вязкого течения на основе полиолефинов

Кривые течения получали на вискозиметре ИИРТ-М. Как известно, для неньютоновских жидкостей выполняется закон Оствальда – Вейля,

связывающий сдвиговое напряжение (τ) со скоростью развития сдвиговой деформации ($\dot{\gamma}$):

$$\tau = \eta \dot{\gamma}^n$$

где: η – вязкость; n – показатель степени.

После логарифмирования закона Оствальда – Вейля получаем зависимость:

$$\ln \tau = \ln \eta + n \ln \dot{\gamma},$$

которая линейна в координатах « $\ln \tau - \ln \dot{\gamma}$ », что позволяет по отрезку на оси ординат определить вязкость, а по тангенсу угла наклона прямой – показатель степени n .

Однако уравнение Оствальда – Вейля практически никогда не выполняется для расплавов полимеров, так как величина вязкости расплава зависит от величины сдвигового напряжения. Поэтому прибегают к построению кривых течения, т.е. зависимостей типа $\ln \dot{\gamma} = f(\ln \tau)$ и определению эффективной вязкости в каждой точке по уравнению:

$$\ln \eta = \ln \tau - \ln \dot{\gamma}$$

Величины сдвигового напряжения и скорости сдвига рассчитывают непосредственно по результатам эксперимента. Сдвиговое напряжение рассчитывают по уравнению:

$$\tau = Fr / (2S_k L),$$

где: S_k – площадь рабочей камеры ($S_k = 0,715 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2$); L, r – длина и радиус капилляра ($L = 8 \text{ мм}$; $r = 1,045 \text{ мм}$); F – прилагаемая сила при продавливании.

Скорость развития сдвиговой деформации можно рассчитать исходя из измерения расхода расплава композита: $Q = \pi R^2 V$, где V – скорость перемещения поршня; R – радиус камеры ($R = 5 \text{ мм}$) по уравнению:

$$\dot{\gamma} = Q / (\pi r^2)$$

Энергию активации вязкого течения определяли из уравнения Эйринга для вязкости:

$$\eta = A \exp(E/RT),$$

где: A – предэкспоненциальный множитель; E – энергия активации вязкого течения; R – универсальная газовая постоянная; T – температура.

Логарифмируя уравнение Эйринга, получим:

$$\ln \eta = \ln A + E/RT$$

Данная зависимость линейна в координатах « $\ln \eta - 1/T$ », причем по тангенсу угла наклона прямой можно вычислить энергию активации вязкого течения:

$$E = Rtg\alpha.$$

При определении энергии активации вязкого течения получали зависимости вязкости при температурах от 170 до 250°C через каждые 20 градусов.

3.3.12. Определение теплостойкости композиционных материалов по Вика

Сущность метода заключается в определении температуры, при которой стандартный индентор под действием определенной силы проникает в испытуемый образец, нагреваемый с постоянной скоростью, на глубину 1 мм. В данной работе определение теплостойкости полученных композиционных материалов по Вика осуществлялось в соответствии с ГОСТ 15088-83.

3.3.13. Определение коэффициента линейного термического расширения композиционных материалов

Для определения коэффициента линейного термического расширения изготавливали бруски композиционных материалов длиной 5 см, шириной 0,6 см и высотой 0,4 см. Коэффициенты линейного термического расширения определяли с использованием линейного дилатометра, позволяющего построить зависимость удлинения образца от температуры.

Коэффициенты линейного термического расширения (β) определяли как отношение величины относительной деформации образца композиционного материала к разности температур, ответственной за ее развитие.

$$\beta = \varepsilon/\Delta T,$$

где: $\varepsilon = (l - l_0)/l_0$, ΔT – разность температур.

3.3.14. Определение термостабильности образцов методом термогравиметрического анализа

Сущность метода заключается в оценке изменения массы полимера в зависимости от температуры при непрерывном нагревании с определенной скоростью. Кривая зависимости изменения массы от температуры называется термогравиметрической кривой или кривой ТГА. По кривой ТГА можно определить термостабильность полимера. Температурой начала разложения полимера T_n , называется температура, при которой начинается потеря массы, и кривая ТГА отклоняется от исходного нулевого значения.

В настоящей работе использовали термогравиметрический анализатор фирмы Perkin Elmer. Образцы композиций подвергали ТГА при скорости нагревания 20 °С. Скорость потока газа небольшая – 50 мл/мин. Образец композиции помещали в чистый (предварительно отожженный на спиртовке) платиновый тигель, измеряли исходный вес образца при комнатной температуре (записывается прибором и принимается за 100%) и включали обогрев печки с заданной скоростью. Когда нагревание проводили в токе воздуха, полученные кривые ТГА характеризовали термоокислительную стойкость композиций. Измерения в потоке инертного газа (в данном случае – аргона) позволяют характеризовать термостойкость или термостабильность материалов.

3.3.15. Определение температуры плавления и степени кристалличности образцов композиционных материалов методом дифференциальной-сканирующей калориметрии

В данной работе использован дифференциальный сканирующий калориметр марки DSC 204 F1Phoenix®. Снятие термограмм проводилось в соответствии с ГОСТ 21553-76 при скорости изменения температуры 10⁰/мин.

Образцы материалов проходили три этапа: плавление-кристаллизация-плавление. Образец нагревали до 200⁰С со скоростью 10 К/мин и охлаждали со скоростью 10 К/мин до 40⁰С. За энтальпию 1-го плавления мы принимаем

плавление исходного материала. Энтальпия 2-го плавления – это плавление расплавленного и вновь закристаллизованного полимера.

Степень кристалличности (α) определялась для полиэтилена относительно дотриоктана ($C_{32}H_{64}$), принятого за стандарт с теплотой плавления 270,5 Дж/г. Теплота плавления полипропилена со степенью кристалличности 100% принималась равной 116 Дж/г. Таким образом, степень кристалличности образцов определялась в соответствии с уравнением:

$$\alpha = (\Delta H / \Delta H_{ст}) 100\% ,$$

где: ΔH – теплота плавления данного образца по данным дифференциальной сканирующей калориметрии; $\Delta H_{ст}$ – теплота плавления стандарта, т.е. того же полимера со степенью кристалличности 100% или модельного соединения, обладающего такой же теплотой плавления, что и у 100% кристаллического полимера.

3.3.16. Исследование строения композиционных материалов методом ИК-спектроскопии

ИК-спектроскопия - раздел спектроскопии, включающий получение, исследование и применение спектров испускания, поглощения и отражения в инфракрасной области спектра.

ИК-спектры (SHIMADZU IRAFFINITY-1, Япония) снимались с пленок образцов композитов толщиной около 10 мкм.

3.3.17. Методика определения угла смачивания

Смачивание количественно характеризуют краевым углом θ или $\cos \theta$. Краевой угол θ определяется как угол между касательной, проведенной к поверхности смачивающей жидкости, и смачиваемой поверхностью твердого тела, при этом он всегда отсчитывается от касательной в сторону жидкой фазы. Касательную проводят через точку соприкосновения трёх фаз.

Краевой угол смачивания определяли при помощи катетометра КМ-6 методом «покоящейся капли», основанном на измерении геометрических размеров капли (диаметра основания и высоты), расположенной на горизонтальной поверхности твердого тела или волокна, помещённого в

специальную термокамеру. Измеряли диаметр основания (D) и высоту капли (h). Косинус угла смачивания рассчитывали по уравнению:

$$\cos \theta = ((D/2)^2 - h^2)/((D/2)^2 + h^2)$$

3.3.18. Определение горючести полимерных композиционных материалов

В данной работе определялся предел распространения пламени для полосок полимерных композитов с геометрическими параметрами 7,5 x 0,9 x 0,15см, отстоящими на расстояние 1 см друг от друга. В работе измерялось время полного сгорания пластины образца композиционного материала.

3.3.19. Рентгенофазовый анализ (РФА)

Съемка образцов проводилась на порошковом рентгеновском дифрактометре Bruker D8 Advance Vario (Германия), оснащенным никелевым фильтром, переменными щелями и позиционно-чувствительным детектором LynxEye. Длина волны 1.542 Å (Cu K α), шаг съемки 0.01° 2 θ , съемка проводилась в угловом диапазоне 4-80° 2 θ со скоростью 1°/мин.

3.3.20 Метод использования ультразвукового воздействия

Предварительное компаундирование компонентов осуществляли в специальных смесительных стаканах с использованием ультразвукового диспергатора МОД МФ 91 (Россия), интенсивность ультразвукового воздействия которого доходила до 250 Вт/см².

4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

4.1. Исследование влияния нанонаполнителей на структуру и свойства полиэтилена высокого давления

4.1.1. Выбор оптимальной концентрации органобентонита

Ключевым параметром, во многом определяющим свойства и технологию получения наполненных полимерных композиционных материалов, является концентрация наполнителя. Как отмечалось в обзоре литературы, концентрация наполнителя оказывает, пожалуй, основное влияние на физико-механические свойства полимерных композитов и технологию переработки исходных полимеров в них.

В качестве полимерной матрицы был выбран полиэтилен высокого давления как наиболее дешевый, доступный и крупнотоннажный полимер. В качестве наполнителя был использован органобентонит, полученный модификацией Na^+ -монтмориллонита хлористым октадециламмонием. Так как органобентониты надежно зарекомендовали себя как усиливающие наполнители для полиэтилена низкого давления и изотактического полипропилена, то есть основания предполагать их эффективность для повышения физико-механических характеристик полиэтилена высокого давления. Примечательно, что несмотря на значительное число работ, посвященных исследованию физико-механических свойств наполненных органобентонитом ПЭНД и изотактического полипропилена, механические свойства наполненного органобентонитом ПЭВД исследованы в значительно меньшей степени [113].

Для нахождения концентрации органобентонита, обеспечивающей наилучшее сочетание механических свойств получаемых композитов и технологических параметров их переработки, был получен и исследован ряд наполненных образцов ПЭВД, концентрация наполнителя в которых варьировалась от 1 до 7 мас. %.

Как известно, увеличение концентрации наполнителя часто приводит к затруднению переработки расплава термопластов в конечное изделие ввиду снижения показателя текучести расплава (ПТР). ПТР измеряли для расплавов исходного ПЭВД и расплавов его композиций с различными массовыми долями органобентонита при температуре 190°C (рис. 12).

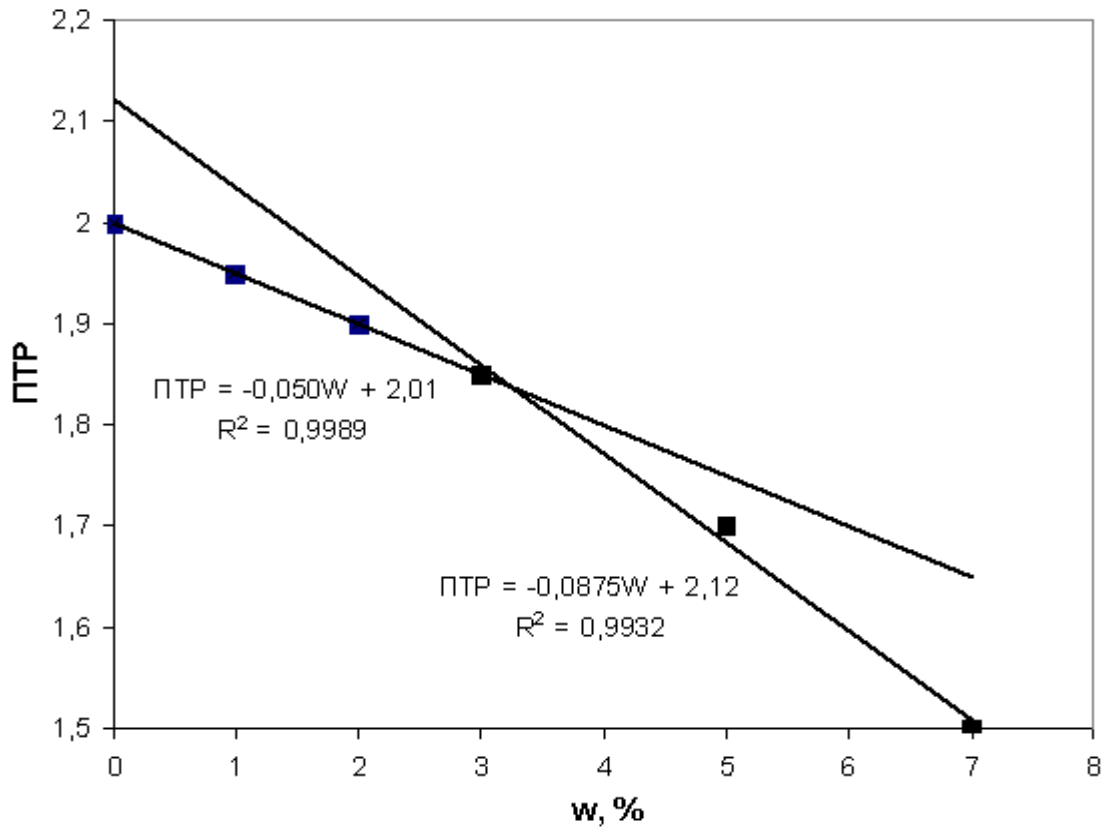


Рис. 12. Зависимость ПТР расплава ПЭВД от массовой доли органобентонита

Как видно из рисунка, в области низких массовых долей наполнителя, ПТР линейно уменьшается с ростом концентрации наполнителя в соответствии с корреляционным уравнением:

$$\text{ПТР} = 2,01 - 0,05w,$$

где: ПТР – показатель текучести расплава; w – массовая доля органобентонита в расплаве.

При концентрации наполнителя больше 3 мас.% ПТР также почти линейно снижается с увеличением массовой доли наполнителя, однако угловой коэффициент оказывается меньше, а корреляция имеет вид:

$$\text{ПТР} = 2,12 - 0,0875w.$$

Уменьшение тангенса угла наклона (он становится более отрицательным) зависимости ПТР от массовой доли органобентонита свидетельствует об изменении структуры расплава с ростом концентрации органобентонита. Физической причиной изменения структуры расплава, вероятно, является укрупнение агрегатов наполнителя с ростом его концентрации и формирование локальных зон повышенной вязкости.

Изменение структуры расплава также находит отражение в наличии максимума зависимости прочности при изгибе, получаемых после охлаждения расплава композитов ПЭВД-ОБ от массовой доли органобентонита (рис.13).

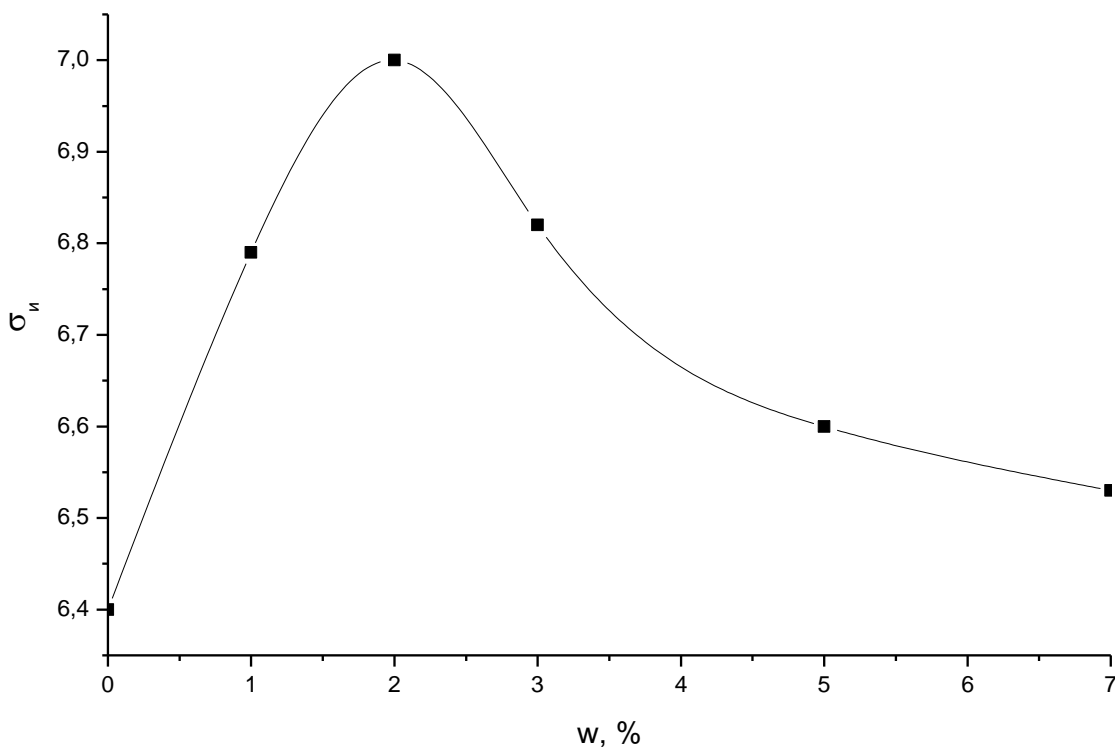


Рис.13. Зависимость прочности при изгибе композита ПЭВД – ОБ от массовой доли органобентонита

Максимум также обнаруживается на зависимости ударной вязкости от концентрации наполнителя, причем максимальной величине ударной вязкости соответствует массовая доля органобентонита 2 мас.%(рис.14).

Можно предположить, что изменение структуры расплава наблюдается при массовой доле органобентонита 3мас.%, тогда как максимальные значения ударной вязкости и прочности при изгибе композитов, полученных

адсорбционного взаимодействия полимера с поверхностью органобентонита. Однако в области малых степеней наполнения (до 1 мас.%) ПЭВД органобентонитом наблюдается прирост разрывного удлинения (рис. 15).

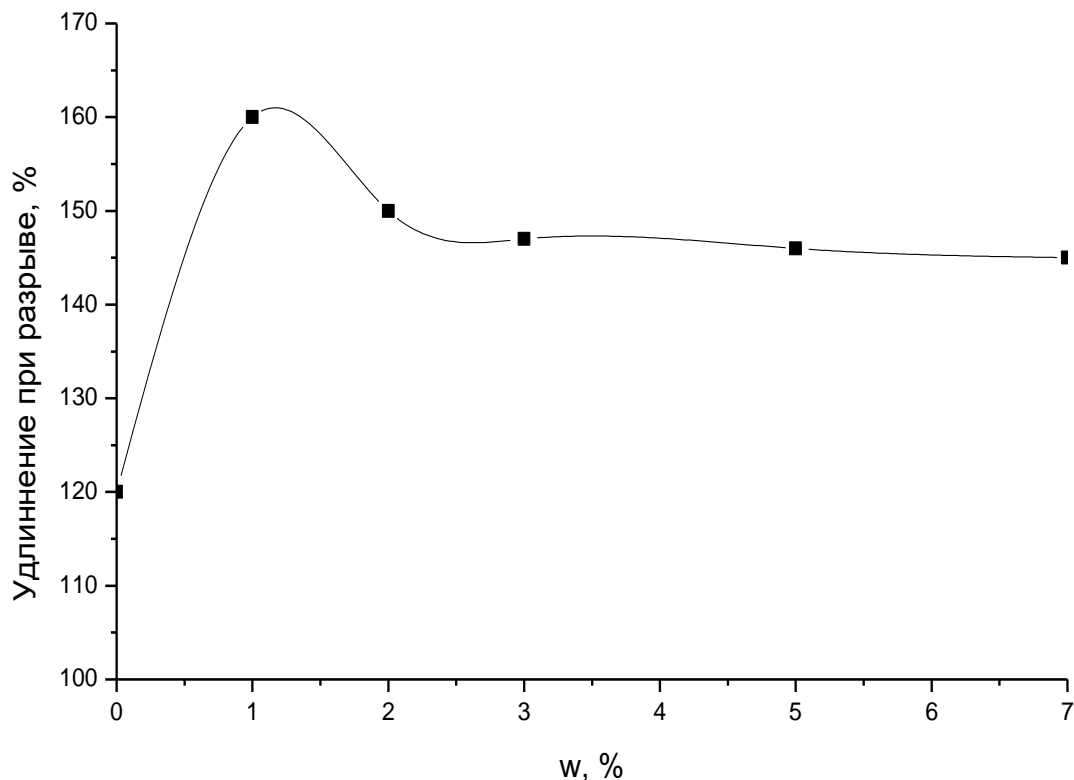


Рис. 15. Зависимость удлинения при разрыве композита ПЭВД – ОБ от массовой доли органобентонита

Как видно из полученных зависимостей, наибольшее значение ударной вязкости и прочности при изгибе композитов ПЭВД, наполненных органобентонитом, достигается при степени наполнения 2мас.%. При этом разрывная прочность исходного ПЭВД сохраняется, усадка снижается, наблюдается достаточно высокое разрывное удлинение – 150%. ПТР расплава ПЭВД, содержащего 2 мас. % органобентонита лишь немного уменьшается по сравнению с исходным полимером. Поэтому оптимальной степенью наполнения ПЭВД органобентонитом следует считать 2 мас. %. При этом композиты ПЭВД, содержащие 2 мас.% органобентонита, превосходят или близки по своим физико-механическим свойствам часто используемым

композитам ПЭВД, наполненными 30 мас.% мела, асбеста или шлама (таблица 3).

Таблица 3. Свойства композитов ПЭВД, содержащих различные наполнители.

Наполнитель	Массовая доля наполнителя, %	Прочность при разрыве, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %	ПТР, г/10мин
Органобентонит	2	10,1	150	1,9
Мел	30	9,2	60	1,35
Шлам	30	9,3	45	1,3
Асбест	30	10,1	55	-

Наполнение ПЭВД органобентонитом оказывается оправданным еще и экономически, так как стоимость органобентонита не превышает 130 рублей за килограмм.

Наполнение ПЭВД 2мас.% органобентонита также приводит к увеличению температуры плавления композита на 7 °С, что несколько расширяет интервал допустимых температур эксплуатации изделий на его основе.

4.1.2. Закономерности переработки полиэтилена высокого давления для получения композитов, наполненных органобентонитом

Ввиду того, что физико-механические свойства композиционных материалов на основе полимеров определяются равномерностью распределения частиц наполнителя, способностью частиц наполнителя к агломерации и термодинамической совместимостью полимера и наполнителя, то необходимо установление оптимального технологического режима, способного обеспечить, по крайней мере, высокую равномерность распределения частиц наполнителя и подавление способности частиц наполнителя к агломерации. Очевидно, что

решение этих задач возможно варьированием условий и метода переработки исходных полимера и наполнителя для получения композита. В качестве метода переработки в настоящей работе выбрана экструзия, осуществляющаяся в двухшнековом экструдере. При этом варьируемыми параметрами являются: давление пластикации и частота вращения шнека. Экструзию проводили при трех различных давлениях пластикации – 5, 15 и 20 бар, при этом для каждого давления пластикации были исследованы частоты вращения шнеков: 40, 100, 150 оборотов в минуту. В качестве системы использовался ПЭВД с добавкой 2 мас. % органобентонита, что соответствует оптимуму физико-механических свойств, как это было установлено в предыдущем разделе.

Выявлено, что варьирование давления пластикации и частоты вращения шнека не приводит к значительному изменению ПТР, который находится в пределах 1,9 – 1,95 г/10 мин. Поэтому изменение параметров переработки в двухшнековом экструдере возможно варьировать в указанных пределах.

Полученные зависимости ударной вязкости от частоты вращения шнеков при различных давлениях пластикации обнаруживают максимум при частоте вращения шнека 100 об/мин. Наблюдаемый прирост ударной вязкости композитов ПЭВД-ОБ при увеличении числа оборотов шнека до 100 об/мин связан с более равномерным распределением наполнителя по объему расплава (рис.16).

Снижение ударной вязкости обнаруживается при дальнейшем увеличении частоты вращения шнека, что, вероятно, связано с развитием механодеструкции ПЭВД.

С увеличением давления пластикации при оптимальной частоте вращения шнека 100 об/мин наблюдается прирост ударной вязкости, так как повышенное давление червяка на расплав способствует увеличению скорости установления адсорбционного равновесия между полимером и поверхностью наполнителя и, по всей видимости, также приросту величины равновесной адсорбции полимера на наполнителе.

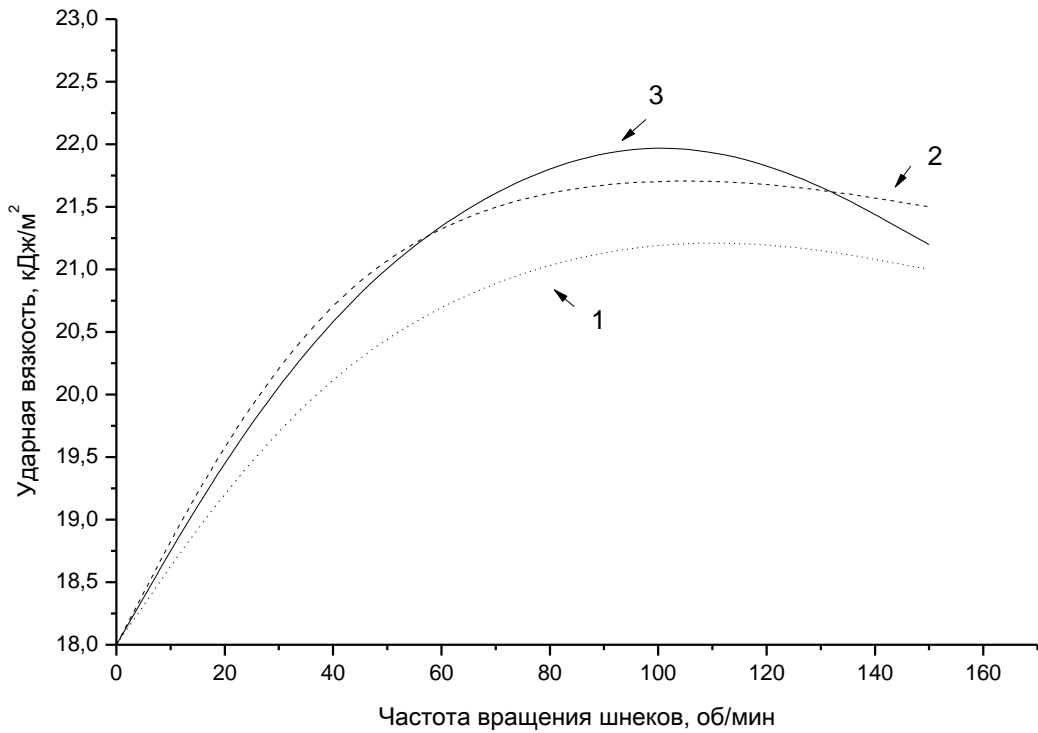


Рис.16. Зависимость ударной вязкости от частоты вращения шнека при различных давлениях пластикации: 1 – 5; 2 – 15; 3 – 20 бар. Система ПЭВД – 2 мас. % ОБ

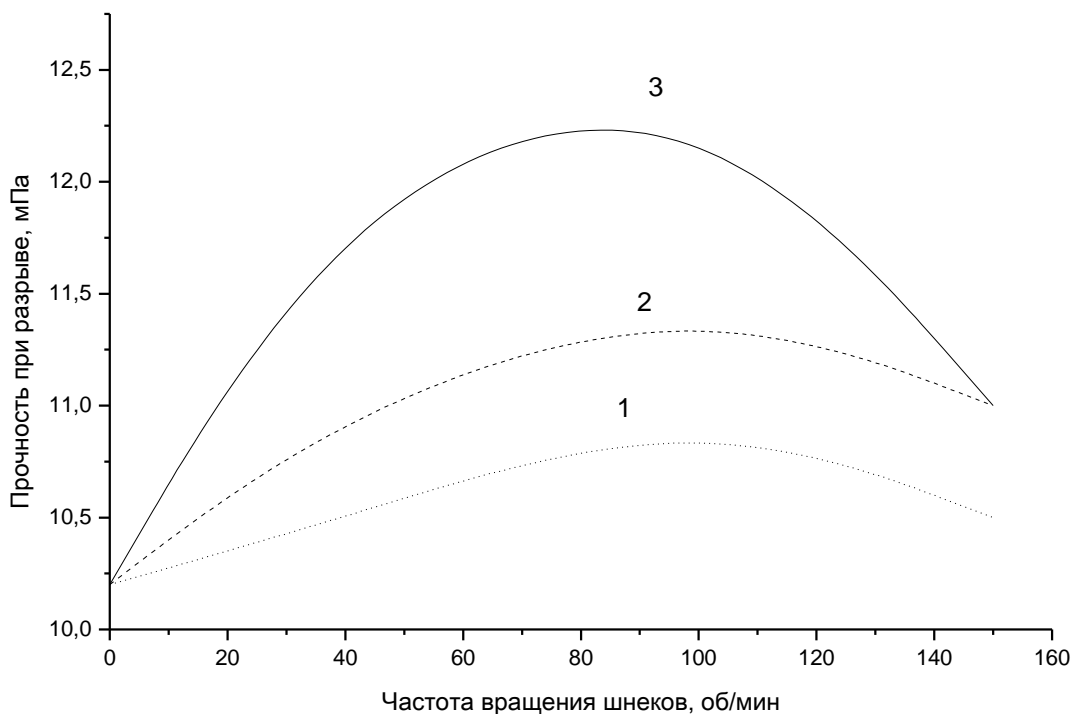


Рис.17. Зависимость прочности при разрыве от частоты вращения шнека при различных давлениях пластикации: 1 – 5; 2 – 15; 3 – 20 бар. Система ПЭВД – 2 мас. % ОБ

О росте адсорбции полимера на поверхности частиц наполнителя косвенно свидетельствует характер зависимостей величин разрывной прочности от частоты вращения шнека, полученных при различных давлениях пластикации (рис.17). Как видно, рост давления пластикации способствует значительному приросту разрывной прочности, что может быть объяснено ростом работы адгезии на границе раздела фаз полимер – наполнитель. Так как механизм адгезии полимер – наполнитель является преимущественно адсорбционным, то с ростом давления пластикации растет адсорбция полимера на поверхности частиц наполнителя.

Наличие максимума для всех полученных зависимостей прочности на разрыв от числа оборотов шнека можно объяснить ранее упомянутой конкуренцией факторов равномерного распределения наполнителя по объему расплава и процесса механодеструкции ПЭВД, выступающего в качестве полимерной матрицы.

Зависимости прочности композитов при изгибе, полученные при различных давлениях пластикации, также обнаруживают максимум в зависимости от частоты вращения шнека при ее значении 100 об/мин (рис. 18). Вместе с тем, увеличение давления пластикации имеет значение лишь до достижения им величины около 15бар, так как дальнейшее его увеличение не ведет росту прочности на изгиб (рис.18).

Величина усадки во всех исследованных случаях зависит в большей степени от давления пластикации, чем от частоты вращения шнека, и обнаруживает минимум при наибольшем давлении пластикации 20 бар (рис.19).

Очевидно, что увеличение давления червяка на расплав способствует созданию более компактных структур в результате формования, что приводит к сокращению величины возможной усадки.

Таким образом, оптимальными параметрами переработки ПЭВД, наполненного 2мас.% органобентонита, является частота вращения шнека 100 об/мин при давлении пластикации 20 бар.

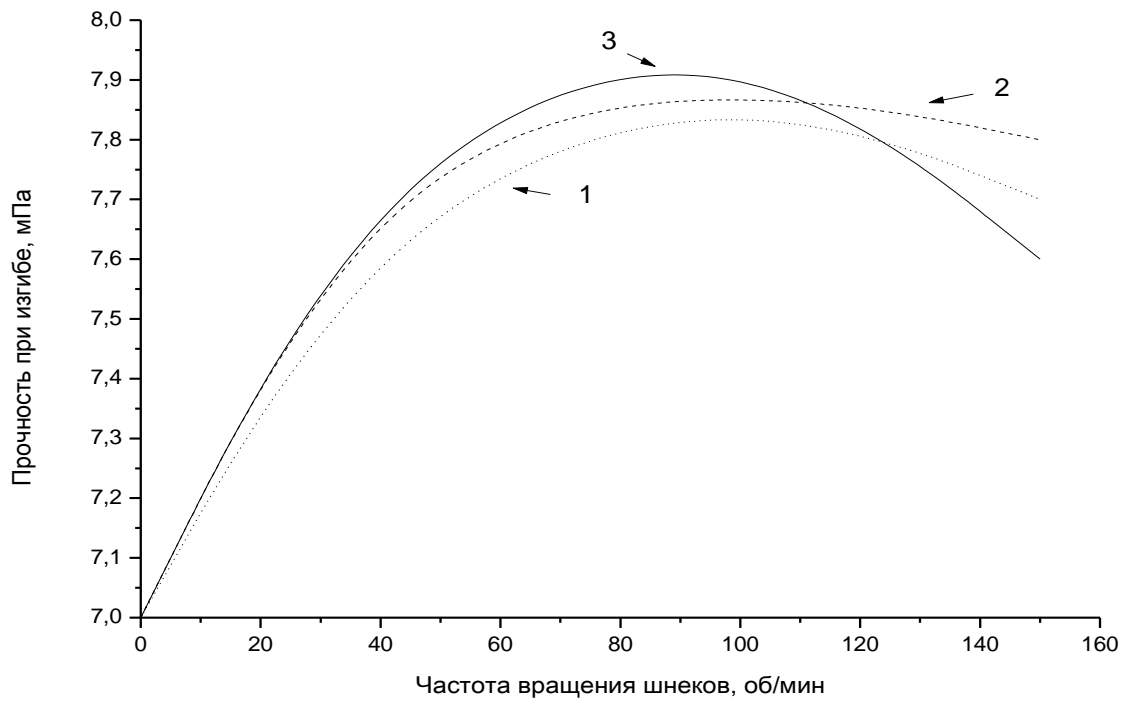


Рис.18. Зависимость прочности при изгибе от частоты вращения шнека при различных давлениях пластикации: 1 – 5; 2 – 15; 3 – 20 бар. Система ПЭВД – 2 мас. % ОБ

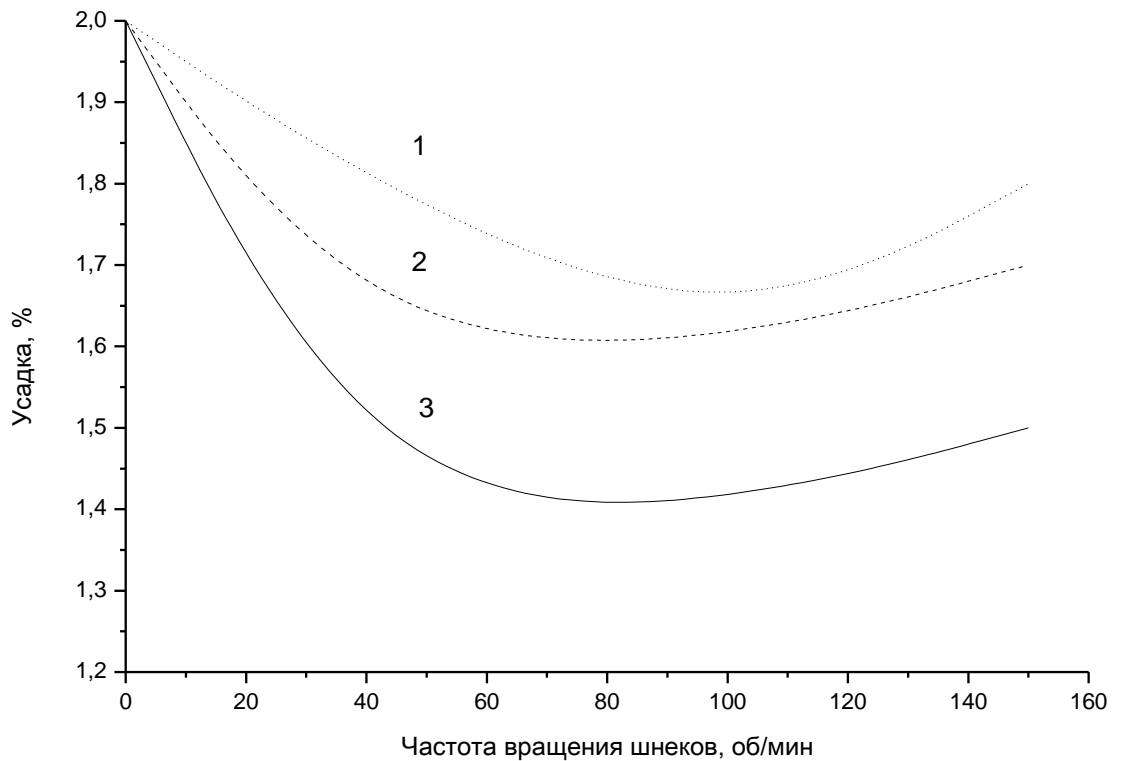


Рис.19. Зависимость величины усадки от частоты вращения шнека при различных давлениях пластикации: 1 – 5; 2 – 15; 3 – 20 бар. Система ПЭВД – 2 мас. % ОБ

4.1.3. Модификация системы ПЭВД - органобентонит введением добавок, улучшающих взаимодействие матрицы и наполнителя

Спецификой наполнения полиолефинов полярными наполнителями, таким как органобентонит, является пониженная энергия взаимодействия между матрицей и наполнителем, приводящая к уменьшению механических свойств. Для увеличения адгезии между матрицей и наполнителем обычно прибегают к использованию модификаторов. В качестве таковых часто применяют олигооксиэтиленгликоль, тетраэтоксисилан и низкомолекулярный малеинизированный полибутадиен [51-57]. В литературе особое внимание уделяется использованию первых двух добавок, показывающих значительное увеличение механических свойств композитов на основе полипропилена, наполненных органобентонитом при их введении. Использование олигооксиэтиленгликоля и тетраэтоксисилана для улучшения взаимодействия между неполярной полимерной матрицей и органобентонитом по данным литературы [52-59] хотя и приводит к увеличению прочности при разрыве, а в некоторых случаях и прочности при изгибе получаемых композитов, ударная вязкость и ПТР при этом уменьшаются. Поэтому в настоящей работе особое внимание уделено использованию подхода, основанного на введении в полимерную композицию модификаторов, представляющих собой олигомерные малеинизированные соединения на основе неполярных полимеров. В качестве модификатора для улучшения совместимости компонентов в композиции на основе ПЭВД и органобентонита был использован олигооксиэтиленгликоль и олигомерный малеинизированный поли-1,3-бутадиен.

На основании предыдущих работ кафедры было выявлено, что введение ООПГ в полимерную матрицу (ПП, наполненный ОБ) не вызывает структурных изменений в ней, однако, приводит к значительному снижению сопротивления течению на границе расплав-металл (стенки экструдера), т.е., к повышению текучести и снижению эффективной вязкости в диапазоне температур 215-245°C. Было показано, что при введении ООПГ в наполненный мелом и

стекловолокном ПЭВД, образуются менее дефектные и более однородные структуры, что находит отражение в изменении физико-механических показателей.

В таблице 4. представлены физико-механические характеристики композиций с ООПГ, концентрация которого менялась от 0,5 до 2 мас. %.

Таблица 4. Сравнительная характеристика свойств композиций на основе полиэтилена с органобентонитом и модификатором ООПГ.

Состав композиции	ПТР, г/10 мин	Ударная вязкость, кДж/м ²	σ изгиба, мПа	Сразрыва, мПа	Удлинение, %	Усадка, %
ПЭВД + 2 мас.% ОБ	1,9	18	7,0	10,2	150	1,7
+0,5 мас. % ООПГ	1,7	16	5,7	10,5	154	2,8
+1,0 мас. % ООПГ	2,4	20	8	10,7	160	2,3
+1,5 мас. % ООПГ	1,5	18	5,5	10,4	152	2,6

Как видно из таблицы 4 оптимальным содержанием ООПГ в композиции ПЭ + 2 мас.% ОБ является 1 мас. %.

Введение другого выбранного модификатора - малеинизированного полибутадиена в расплав ПЭВД, содержащий 2 мас.% органобентонита, в количестве 1 мас.%, приводит к значительному снижению ПТР, что свидетельствует об увеличении его вязкости вследствие повышения адгезии полимерной матрицы к наполнителю (рис.20).

Дальнейшее увеличение концентрации малеинизированного полибутадиена в системе приводит к уменьшению вязкости расплава и росту ПТР (рис. 20) сверх значения, характерного для расплава

немодифицированного композита, что, по всей видимости, связано с внедрением избытка полярных групп малеинового ангидрида в неполярную матрицу ПЭВД, что приводит к возникновению дефектов структуры.

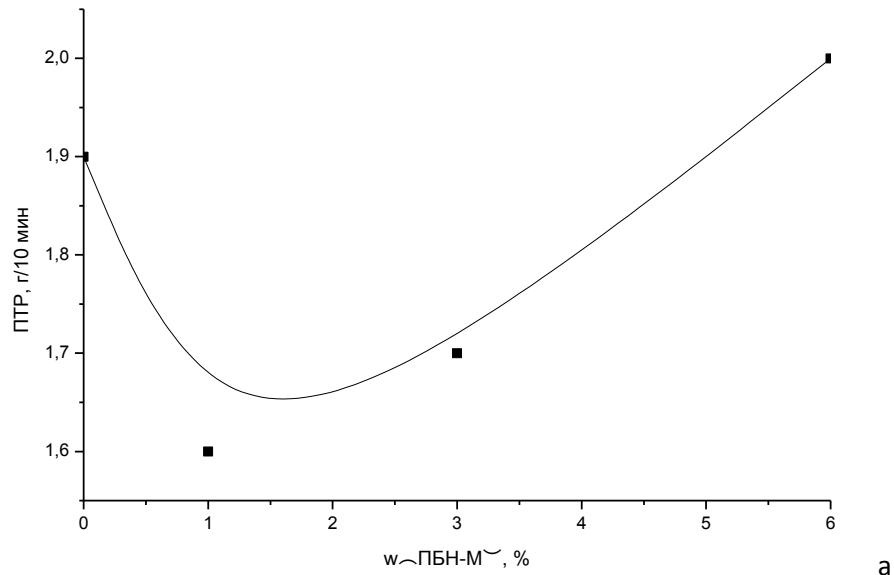


Рис.20. Зависимость ПТР системы ПЭВД, наполненной 2 мас.% органобентонита, от массовой доли низкомолекулярного малеинизированного полибутадиена

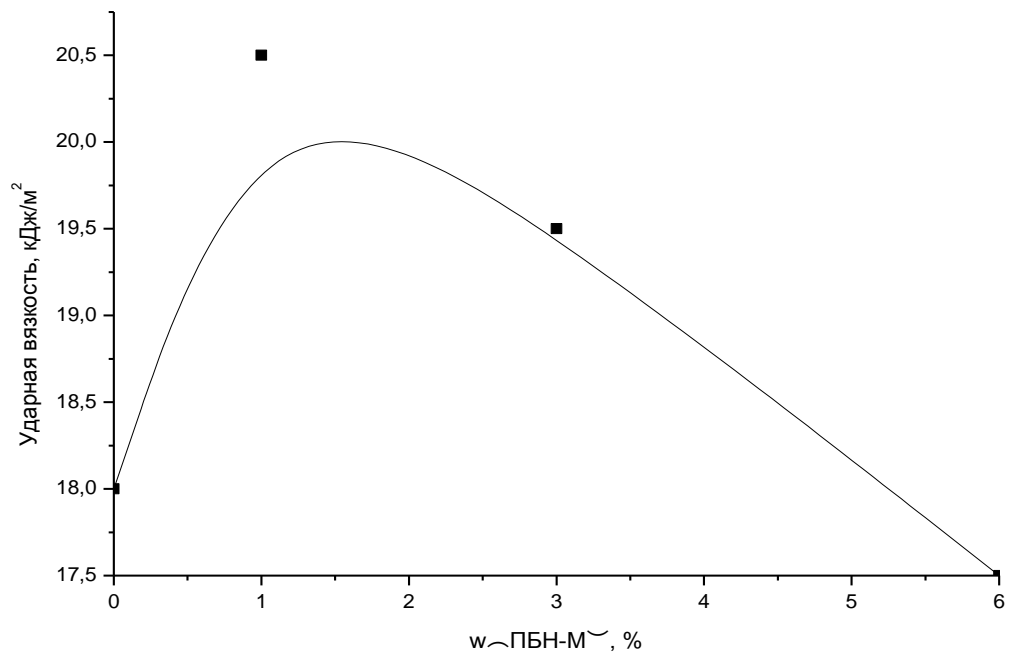


Рис.21. Зависимость ударной вязкости ПЭВД, наполненного 2 мас.% органобентонита, от массовой доли низкомолекулярного малеинизированного полибутадиена

Это предположение подтверждается тем, что максимальное значение ударной вязкости достигается при концентрации модификатора, равной 1 мас.%, и затем быстро убывает с ростом его концентрации (рис.21).

Макимума также достигает и прочность при изгибе композита ПЭВД, наполненного 2 мас. % органобентонита, при содержании модификатора 1 мас.% (рис.22).

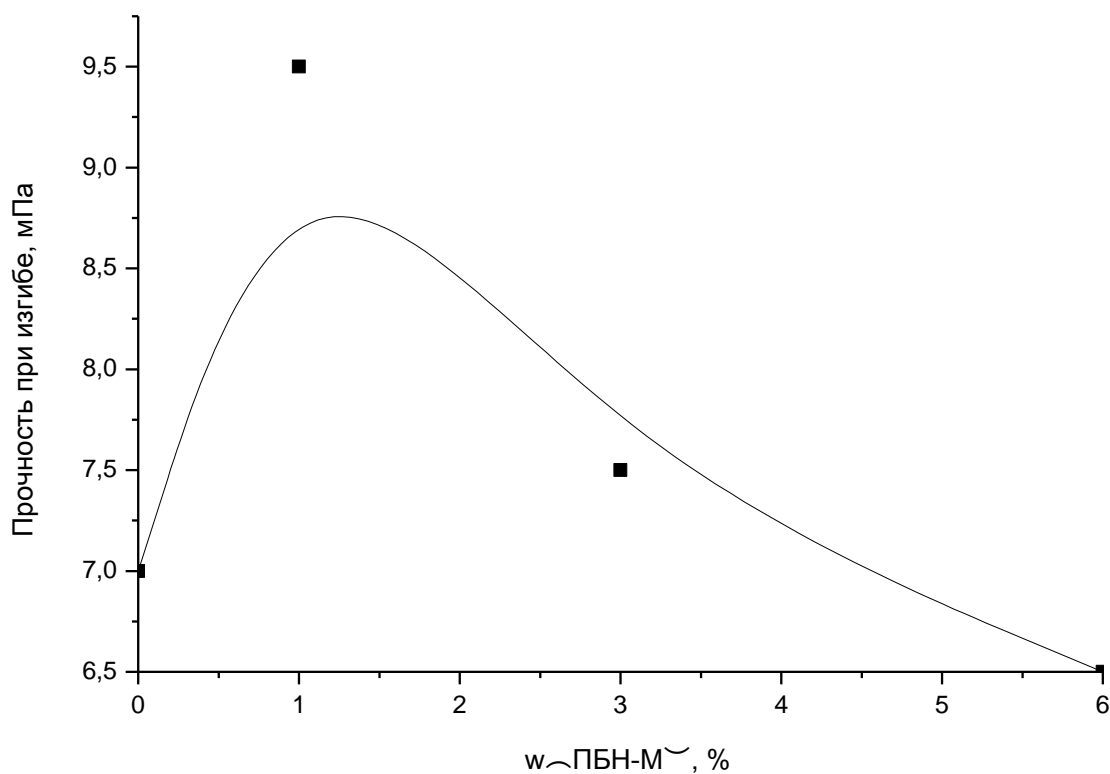


Рис. 22. Зависимость прочности при изгибе ПЭВД, наполненного 2мас.% органобентонита, от массовой доли низкомолекулярного малеинизированного полибутадиена

Хотя прочность при разрыве для композитов ПЭВД, наполненных 2мас.% органобентонита, зависит от концентрации модификатора в значительно меньшей степени, чем ударная вязкость и прочность при изгибе, характер полученной зависимости также свидетельствует о наличии оптимального количества низкомолекулярного малеинизированного полибутадиена, которое составляет 1 мас.% (рис. 23).

Максимумы зависимостей пределов прочности при разрыве, изгибе и ударной вязкости, достигаемые при низкой концентрации модификатора, как и прохождение через минимум ПТР при концентрации модификатора всего в

1 мас.%, явно свидетельствуют о высокой совместимости малеинизированного полибутадиена с наполнителем и существенно меньшей совместимости его с полимерной матрицей.

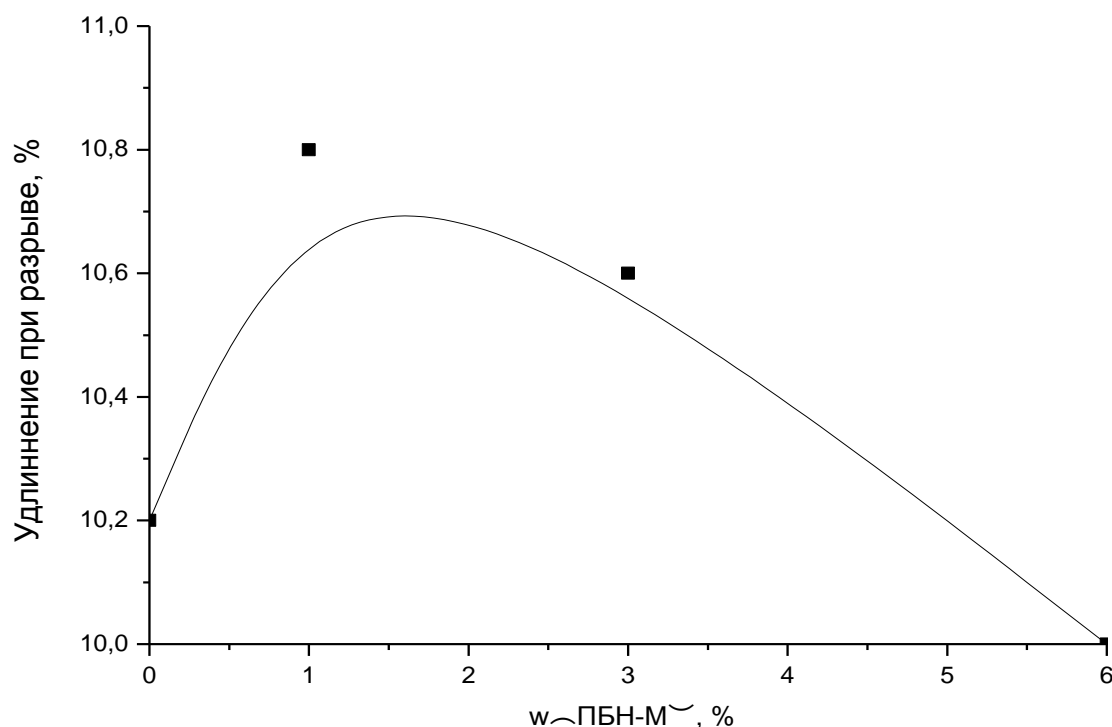


Рис.23. Зависимость прочности при разрыве ПЭВД, наполненного 2 мас.% органобентонита, от массовой доли низкомолекулярного малеинизированного полибутадиена

Механизм взаимодействия малеинизированного полибутадиена и его влияние на комплекс физико-механических свойств композита ПЭВД, наполненного 2 мас.% органобентонита, вероятно, состоит в прививке модификатора на поверхность наполнителя за счет взаимодействия ангидридных групп с гидроксильными группами, расположенными на поверхности органобентонита (схема 5).

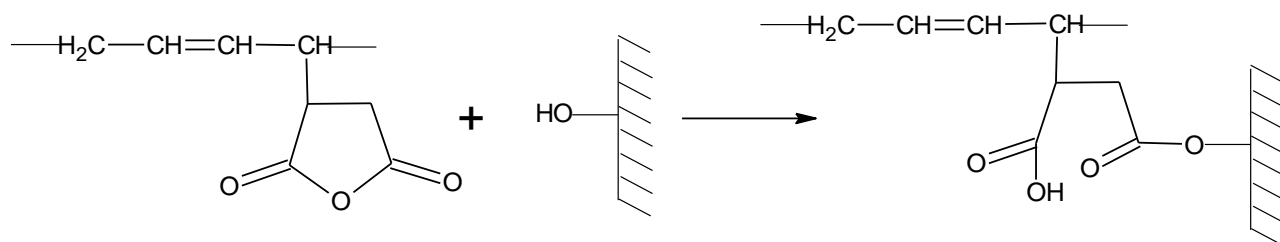


Схема 5.

Однако, так как концентрация наполнителя невелика, а часть его гидроксильных групп сосредоточено в областях, недоступных для взаимодействия с ангидридными группами по стерическим причинам, к поверхности наполнителя может прививаться лишь очень ограниченное количество модификатора. При этом связь между наполнителем и модификатором является ковалентной, а значит прочной. Так как модификатор несет неполярные фрагменты, способные к дисперсионным и гидрофобным взаимодействиям с неполярной полимерной матрицей, образованной ПЭВД, то он выступает в качестве «буфера» между наполнителем и матрицей, что приводит к увеличению прочности и ударной вязкости образующихся композитов.

Однако при увеличении концентрации маленизированного полибутадиена его полярные группы находятся в избытке по отношению к гидроксилам наполнителя, выходят на его поверхность и в объем матрицы полимера за счет сольубилизации неполярными полибутадиеновыми группами и оказывают разобщающее действие, создавая области пониженной и повышенной концентрации сегментов ПЭВД по объему композита, что приводит к уменьшению прочности и ударной вязкости.

Введение маленизированного полибутадиена также приводит к увеличению относительного удлинения при разрыве композитов ПЭВД, наполненных 2 мас.% органобентонита, причем рост концентрации модификатора свыше 1мас.% практически не влияет на величину разрывного удлинения (рис. 24).

Величина усадки образцов увеличивается с ростом концентрации модификатора, причем особенно сильно при его концентрации свыше 1 мас.%, что говорит о формировании более «рыхлой» структуры композита (рис. 25).

Полученные результаты свидетельствуют о повышении ударной вязкости, прочности при изгибе и растяжении образцов ПЭВД, наполненного 2 мас.% органобентонита, при концентрации маленизированного полибутадиена, равной 1мас.%, которую следует считать оптимальной.

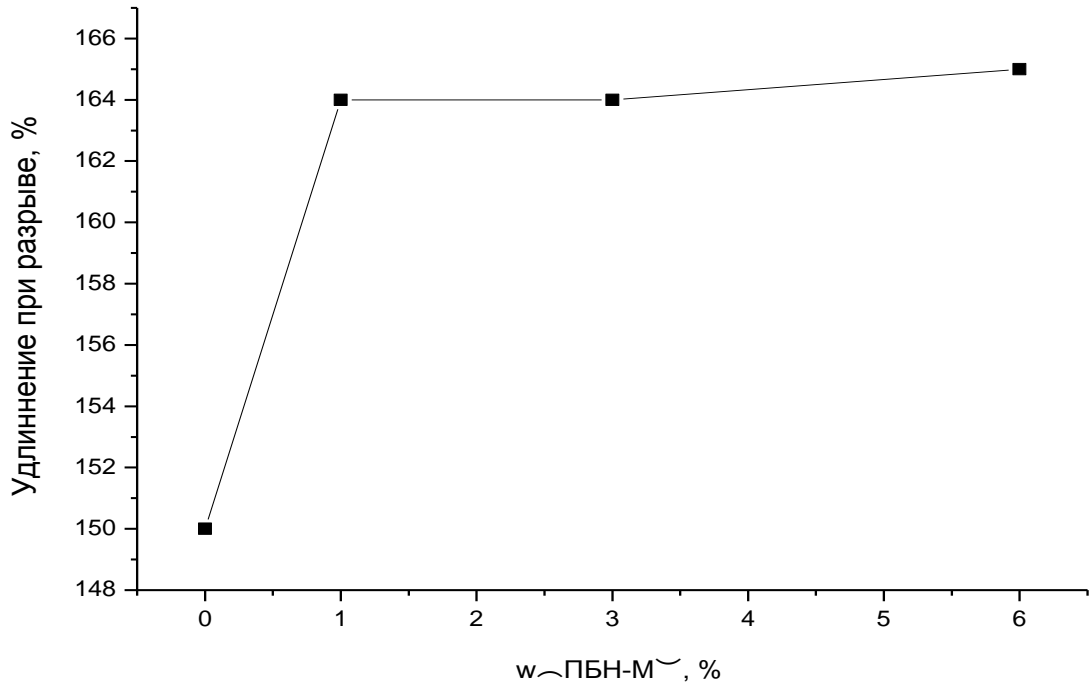


Рис. 24. Зависимость относительного удлинения при разрыве ПЭВД, наполненного 2 мас.% органобентонита, от массовой доли низкомолекулярного малеинизированного полибутадиена

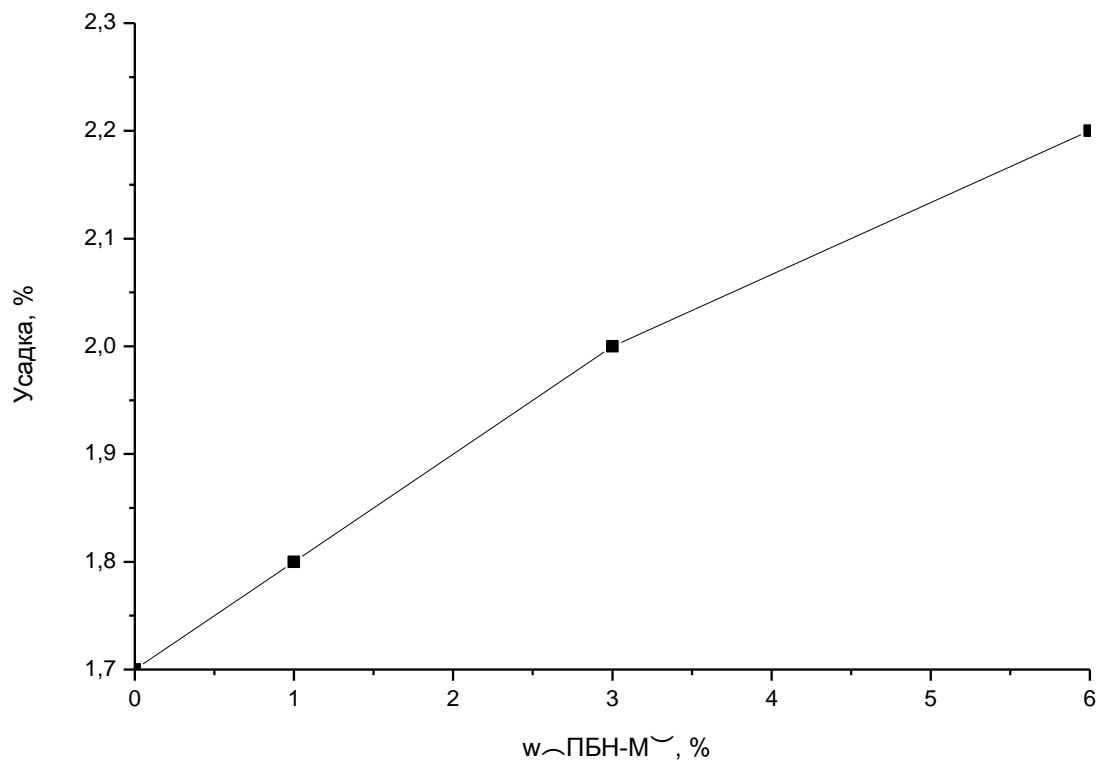


Рис.25. Зависимость усадки ПЭВД, наполненного 2 мас.% органобентонита, от массовой доли низкомолекулярного малеинизированного полибутадиена

Таким образом, наполнение ПЭВД 2 мас.% органобентонита при введении 1 мас.% низкомолекулярного малеинизированного полибутадиена в качестве модификатора позволяет значительно повысить физико-механические свойства исходного полимера (ПЭВД).

При сравнении воздействия двух видов добавок ООПГ и ПБН-М на ПЭВД с ОБ показано приблизительно одинаковые влияния на физико-механические характеристики: повышение ударной вязкости до 21 кДж/м², прочности при изгибе до 9.5 мПа. Однако введение ООПГ позволяет технологически облегчить введение и распределение малых количеств нанодобавок за счёт меньшей вязкости по сравнению с ПБН-М.

Были исследованы реологические характеристики исходного и наполненного ПЭВД - эффективная вязкость, диапазон напряжений сдвига, скорость сдвига и др.

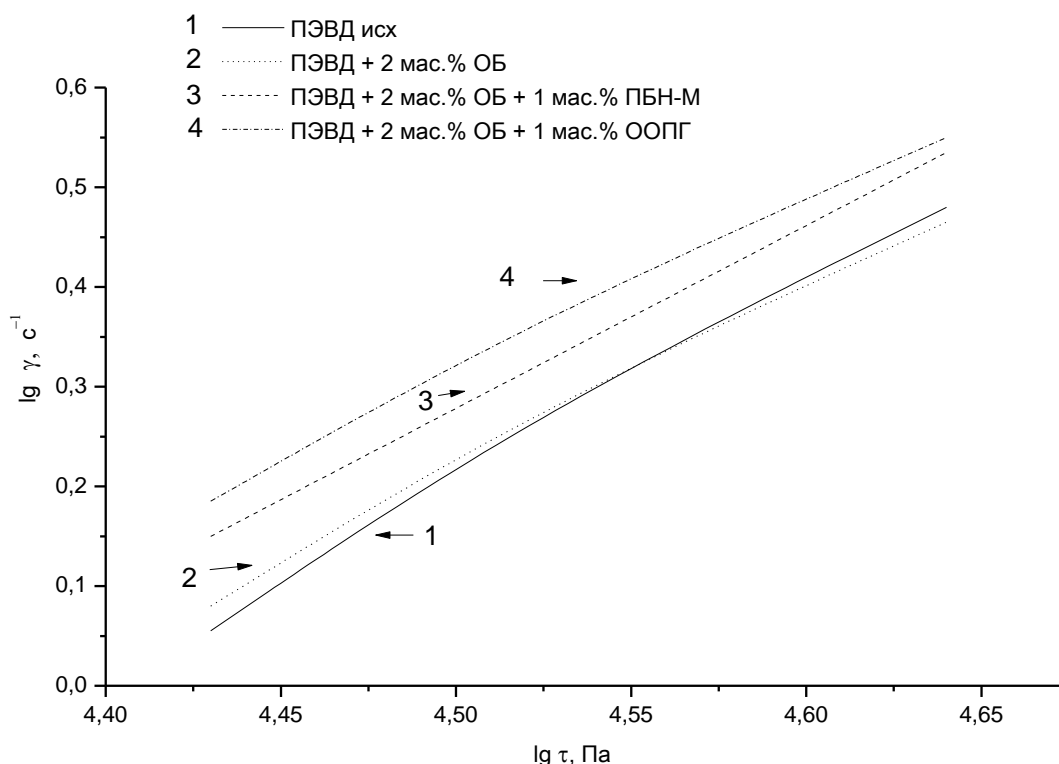


Рис. 26. Кривые течения расплавов композиций полиэтилена при температуре 190°C

На рис. 26 представлены кривые течения расплавов исходного и наполненного ПЭВД при температуре 190 °С. Из рисунка 26 видно, что кривые течения наполненного ПЭВД, находятся выше кривой течения исходного

ПЭВД, т.е., для них характерны более высокие скорости сдвига во всем исследуемом диапазоне напряжений сдвига. Это может быть объяснено образованием более мелкосферолитной структуры наполненного ПЭВД по сравнению с исходным.

В результате воздействия деформации сдвига при реологических измерениях и при получении экструдатов, уже на стадии смешения, макромолекулы ПЭ проникают в межслоевое пространство глины, раздвигая их. Частично этот процесс может вызывать разрушение крупных частиц наполнителя с образованием более мелких частиц, что способствует структурированию системы.

В таблице 5 приведены расчетные значения энергии активации вязкого течения расплавов композиций.

Таблица 5. Энергия активации наполненного ПЭВД.

Композиция	E_A (кДж/моль)
Исходный ПЭВД	42
ПЭВД + 2 мас.% ОБ	37
ПЭВД+1 мас.% ООПГ+2 мас.%ОБ	32,5
ПЭВД+1 мас.% ПБН-М+2 мас.%ОБ	35

Уменьшение значений энергии активации течения наполненного модифицированного ПЭВД показывает, что в композициях существует адсорбционное взаимодействие полимера и частиц наполнителя. Очевидно, модификатор способствует участию наполнителя в элементарных актах течения не как отдельная частица, а как образование с адсорбционным слоем полимера. При этом наблюдается снижение вязкости ПЭ при введении модификаторов в наполненный ПЭ, что особенно важно при получении изделий методами, где реализуется сдвиговое течение (литьё под давлением и экструзия на стандартном оборудовании).

Таким образом, проведенные исследования реологических свойств модифицированных наполненных материалов на основе ПЭВД позволяют сделать следующие выводы:

- 1) введение в качестве модификатора ПЭ ООПГ (0,1мас.%) позволяет улучшить реологические свойства наполненного ПЭВД, приводит к увеличению текучести и снижению вязкости расплавов в исследуемом диапазоне температур;
- 2) Введение в качестве модификатора ПБН-М улучшает физико-механические свойства композитов, но при этом имеет место ухудшение реологических показателей ввиду того, что ПБН-М является более вязким.

4.1.4. Теплофизические и фрикционные свойства получаемых композиционных материалов на основе полиэтилена

Наполнение ПЭВД органобентонитом оказывает существенное влияние не только на физико-механические свойства получаемых композитов, но и на весь комплекс теплофизических свойств. Так, по данным термомеханического метода при введении 2мас.%органобентонита обнаруживается увеличение температуры плавления исходного ПЭВД со 103 до 109,5°С (рис. 27).

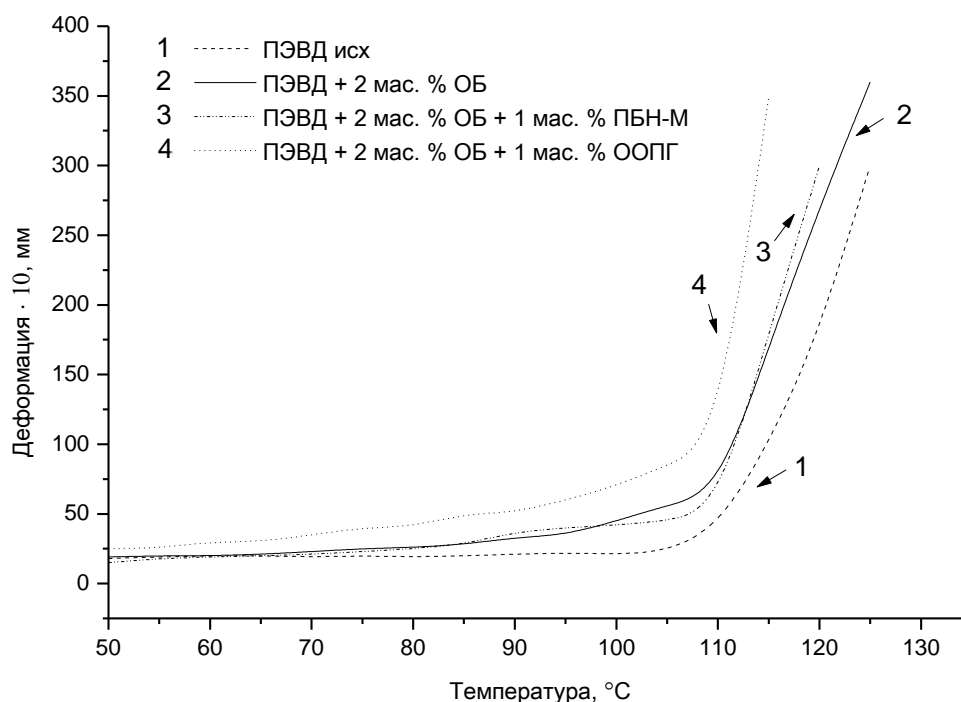


Рис. 27. Термомеханические кривые

По данным дифференциальной сканирующей калориметрии (рис. 28) наполнение исходного ПЭВД с температурой плавления 109°C 2мас.%органобентонита приводит к росту температуры плавления до 112°C, а введение модификатора (1мас.% малеинизированного полибутадиена), приводит к увеличению температуры плавления до 115°C.

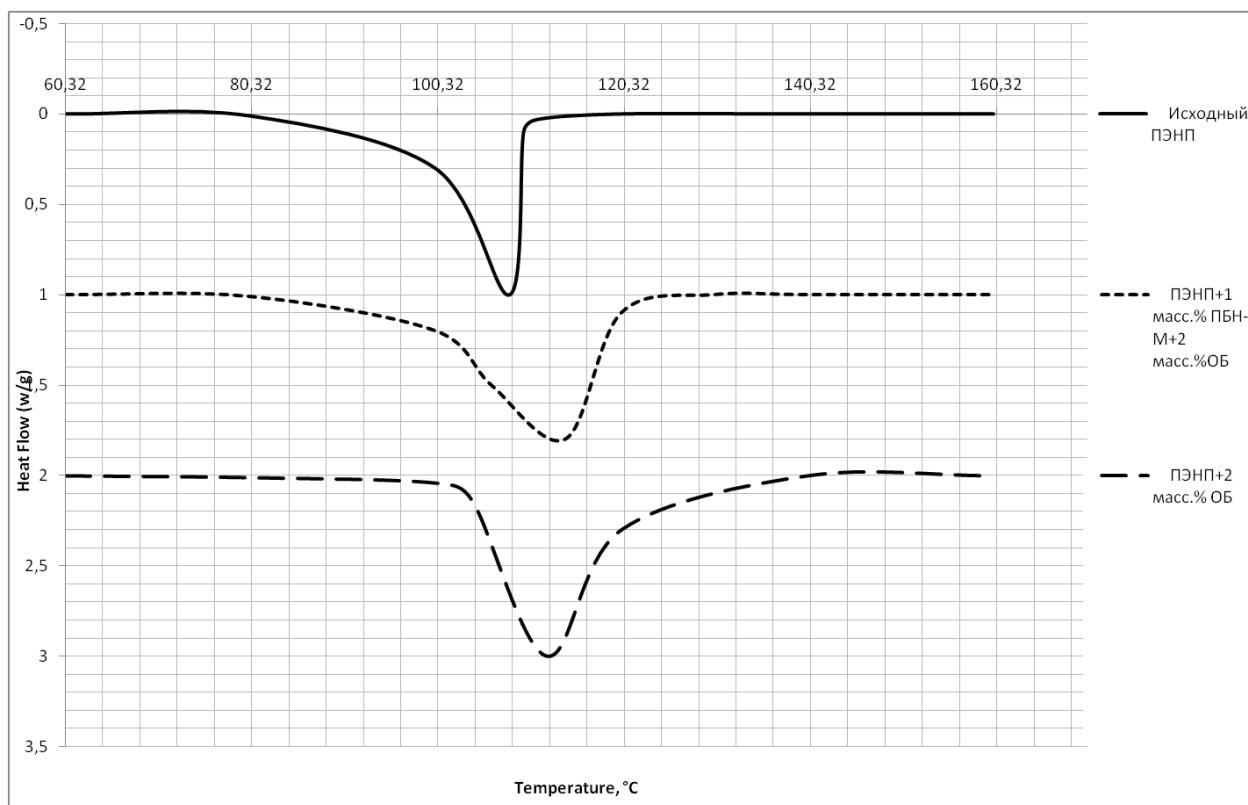


Рис. 28. Термограммы плавления

Таблица 6. Данные ДСК композиций полиэтилена.

Показатели	Исходный ПЭВД	ПЭВД+2 мас.% ОБ	ПЭВД+1 мас.% ООПГ+2 мас.% ОБ	ПЭВД+1 мас.% ПБН-М+2 мас.% ОБ
Температура плавления, °С	109,5	112	109,6	115
Теплота плавления, кДж/кг	81,2	82,08	85,2	85,8
Степень кристалличности, %	30,0	31,0	32	33,0

Введение 2мас.% органобентонита в ПЭВД практически не сказывается на теплоте плавления, которая увеличивается с 81,2 до 82,1Дж/г. Дополнительное введение 1 мас. % ООПГ и малеинизированного полибутадиена приводит к росту теплоты плавления практически до 86 Дж/г. Увеличение теплоты плавления при введении добавок свидетельствует о структурировании системы, что находит отражение в увеличении степени кристалличности образцов с 30% до 33% при одновременном наполнении и модификации исходного ПЭВД.

Малое влияние наполнения ПЭВД органобентонитом на теплоту плавления, вероятно, связано с высокой термодинамической гибкостью цепей полиэтилена и малой энергией взаимодействия между фазами матрицы и наполнителя. Введение всего 1 мас.% малеинизированного полибутадиена приводит к росту теплоты плавления, что можно объяснить увеличением адгезии между матрицей и наполнителем.

Таблица 7. Коэффициент линейного термического расширения композиций на основе ПЭВД.

Композиция	КЛТР·10 ⁻⁵
Исходный ПЭВД	26
ПЭВД+2 мас.%ОБ	25
ПЭВД+1 мас.%ООПГ+2 мас.%ОБ	25
ПЭВД+1 мас.%ПБН-М+2 мас.%ОБ	22

О низкой адгезии ПЭВД к органобентониту свидетельствует малое изменение коэффициента линейного термического расширения (табл. 7) при его наполнении 2мас.% органобентонита. Так, по данным линейной дилатометрии коэффициент линейного термического расширения исходного ПЭВД равен $26 \cdot 10^{-5}$ град⁻¹, а наполненного 2мас.% органобентонита $25 \cdot 10^{-5}$ град⁻¹. Однако введение малеинизированного полибутадиена приводит к снижению коэффициента линейного термического расширения до $22 \cdot 10^{-5}$ град⁻¹,

т.е. к его уменьшению на 12% по сравнению с исходным ПЭВД. При этом КЛТР для композиции с ООПГ практически не меняется.

Таким образом, модификация композита малеинизированным полибутадиеном приводит к контрактации системы, вызванному увеличением адгезии полимерной матрицы к наполнителю.

Введение в ПЭВД 2мас.% органобентонита и 1мас.% малеинизированного полибутадиена приводит к заметному росту теплостойкости по Вика с 94 до 98°C.

Одновременно наблюдается рост огнестойкости такого композита по сравнению с исходным ПЭВД, причем на поверхности образцов композита наблюдалось сильное коксообразование, препятствующее распространению пламени. Так время сгорания пластин исходного ПЭВД и ПЭВД, наполненного 2мас.% органобентонита и модифицированного 1мас.% малеинизированного полибутадиена, составляет 100 и 130 секунд соответственно. Примечательно, что введение 2% органобентонита в полимерную матрицу без модификатора приводит к увеличению времени сгорания всего на 10 секунд по сравнению с исходным ПЭВД. Наблюдаемый эффект увеличения огнестойкости при введении модификатора можно объяснить более равномерным распределением органобентонита в объеме полимерной матрицы.

Введение 2мас.% органобентонита и 1мас.% малеинизированного полибутадиена в ПЭВД позволяет повысить стойкость к истиранию. Так, в испытаниях на устойчивость к абразивному износу по описанной ранее методике потеря массы образцов сокращается с 6% для исходного ПЭВД до 5% для его композита с органобентонитом (2мас.%) и малеинизированным полибутадиеном (1мас.%).

Таким образом, получение композиционных материалов на основе ПЭВД путем его наполнения 2мас.% органобентонита и одновременной модификации 1мас.% малеинизированного полибутадиена позволяет добиться улучшения комплекса физико-механических свойств, увеличения температуры плавления, теплостойкости и огнестойкости, что представляет значительный практический

интерес для изготовления упаковочных материалов с улучшенными эксплуатационными свойствами.

4.2. Композиты на основе полипропилена наполненного углеродными нанонаполнителями

4.2.1. Физико-механические свойства композиционных материалов на основе модифицированного полипропилена, наполненного углеродными нанонаполнителями

Как было отмечено в литературном обзоре, систематическое исследование наполнения полипропилена углеродными нанодобавками представляет значительный научно-практический интерес [69 – 88, 90 - 109]. Несмотря на наличие ряда результатов [69 – 88, 90 - 109], полученных в этой области, до настоящего времени общая концепция наполнения неполярных полимеров углеродными нанонаполнителями, отсутствует в литературе [76]. Известно, что введение некоторых углеродных нанодобавок в полипропилен приводит к улучшению многих его физико-химических свойств [70 - 110], однако, как известно, совместимость полимерной матрицы и наполнителя можно дополнительно увеличить введением добавок - модификаторов, бифильных по отношению к наполнителю и полимерной матрице. В качестве такой добавки в данной работе был выбран лапрол, близкий по структуре к полипропилену, который был использован ранее для повышения совместимости полипропилена с органобентонитом в работе [114].

Введение малых количеств лапрола в расплав полипропилена позволяет несколько повысить его текучесть, ударную вязкость, разрывное удлинение и прочность при разрыве. Для установления оптимального количества лапрола было исследовано влияние его концентрации на текучесть, ударную вязкость, разрывное удлинение, усадку и прочность при разрыве модифицированного им полипропилена (таблица 8).

Таблица 8. Физико-механические свойства полипропилена, модифицированного различным количеством лапрола.

Композиция	$\sigma_{\text{изг}}$, МПа	A , кДж/м ²	σ_p , МПа	ϵ_p , %	Усадка, %
ПП исходный	37	70	40	45	1,7
ПП+0.5%Лапрола	38	67	41	44	1,8
ПП+1% Лапрола	40	73	43	48,5	1,75
ПП+2% Лапрола	37	68	42	47	1,7
ПП+3% Лапрола	34	65	40	44	1,8

Как видно, оптимальная концентрация лапрола составляет 1мас.%Увеличение концентрации лапрола свыше 1мас.%приводит к снижению всех физико-механических свойств кроме усадки, которая практически не зависит от его концентрации.

Поскольку введение 1мас.% лапрола несколько улучшает физико-механические свойства полипропилена и облегчает его переработку за счет увеличения показателя текучести расплава, то далее эта система использовалась в качестве матрицы для наполнения различными углеродными наноматериалами.

В данной работе в качестве наполнителя использовали два типа углеродных нанотрубок с удельной поверхностью 277 м²/г (УНТ-1) и 1308 м²/г (УНТ-2). Результаты исследования влияния концентрации этих типов нанотрубок на физико-механические свойства полученных композитов на основе полипропилена сведены в таблицу 9. Как видно, наполнение нанотрубками обоих типов приводит к небольшому ухудшению физико-механических свойств композитов: ударная вязкость во всех случаях уменьшается, как и прочность при изгибе, сокращается разрывное удлинение, растет усадка. Увеличивается лишь разрывная прочность, причем особенно заметно для композитов наполненных УНТ-2, обладающими высокой удельной поверхностью.

Таблица 9. Физико-механические свойства модифицированного полипропилена при наполнении углеродными нанотрубками.

Композиция	ПТР, г/10мин	$\sigma_{изг}$, МПа	A , кДж/м ²	σ_p , МПа	ϵ_p , %	Усадка, %
ПП исх	2,8	37	70	40	45	1,7
ПП+1% Лапрола (ППмод)	3,0	40	73	43	48,5	1,75
ППмод + 0,05% УНТ-1	2,8	32	66	46	36	1,93
ППмод + 0,1% УНТ-1	2,9	36	67	45	31	2,03
ППмод + 0,2% УНТ-1	2,9	37,7	63	48	30	1,93
ППмод + 0,05% УНТ-2	3,1	36,8	69	48	32	1,92
ППмод + 0,1% УНТ-2	3,1	37	71	49	40	1,93
ППмод + 0,2% УНТ-2	3	37	69	49	37	2,02

Структура изучаемых нанокомпозитов была исследована с помощью электронной микроскопии (рис.29)

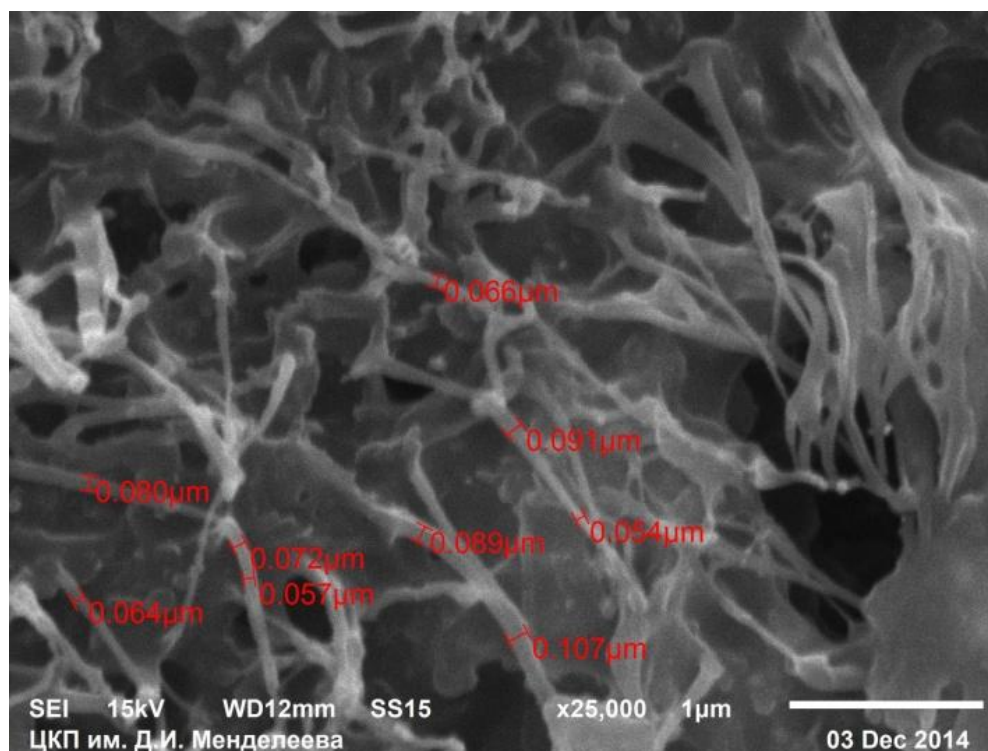


Рис. 29. СЭМ снимок композита на основе ПП с УНТ-2

На рисунке 29 видно достаточное равномерное распределение нанотрубок. Как видно из микрофотографии размеры частиц УНТ составляет 100 нм, что показывает образование нанокомпозита на основе ПП.

Напротив, наполнение модифицированного полипропилена углеродными нановолокнами, приводит к значительному увеличению прочности при разрыве, изгибе и ударной вязкости, причем прочность при разрыве практически не зависит от концентрации наполнителя. По мере увеличения массовой доли нановолокон в композите сокращается разрывное удлинение и снижается показатель текучести расплава, причем ПТР композита, содержащего 0,1мас.% углеродных нановолокон, превышает ПТР полипропилена, модифицированного лапролом (таблица 10). В целом наблюдаемое увеличение прочности и ударной вязкости композита при массовой доле углеродных нановолокон уже всего 0,1% в ПП подтверждает наличие высокой адгезии матрицы к наполнителю.

Таблица 10. Физико-механические свойства модифицированного полипропилена при наполнении углеродными нановолокнами.

Композиция	ПТР, г/10мин	$\sigma_{изг}$, МПа	A, кДж/м ²	σ_p , МПа	ϵ_p , %	Усадка, %
ППисх	2,8	37	70	40	45	1,7
ПП+1% Лапрола (ППмод)	3,0	40	73	43	48,5	1,75
ППмод + 0,1% УНВ	3,28	41,3	77,1	48,5	38	1,35
ППмод + 0,5% УНВ	3,25	40	78	48,3	32	1,62
ППмод + 1% УНВ	3,0	45	85	48	30	1,73

Как видно из таблицы 11, наибольшего повышения прочности и ударной вязкости удастся добиться при введении 1мас.% углеродных нановолокон, однако при этом наблюдается значительная усадка композита и уменьшение его разрывного удлинения. Поэтому введение углеродных нановолокон в

количестве более 1мас.% в полипропиленовую матрицу нецелесообразно. В данной работе, степень наполнения углеродными нановолокнами 1мас.% принята оптимальной.

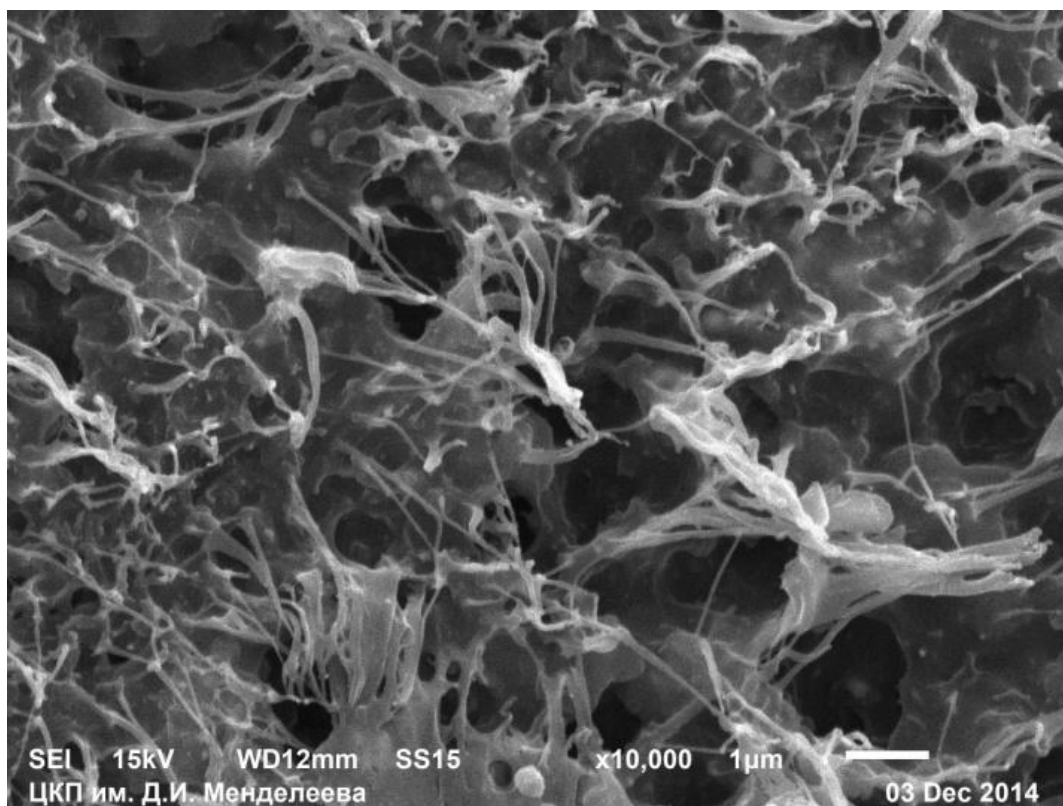


Рис. 30. СЭМ снимок композита на основе ПП с УНВ

На рисунке 30 видно равномерное распределение нановолокон. Как видно из микрофотографии, диаметр волокна составляет в среднем 200 нм, что позволяет достоверно констатировать об образовании нанокомпозита на основе полипропилена и УНВ.

В качестве наполнителей были использованы частицы графенов (ЧГ) трех различных марок: 108, 182, 198. Как видно, введение всего 0,01мас.% частиц графена 108 приводит к некоторому увеличению разрывной прочности и ударной вязкости композитов (таблица 11), а также к заметному увеличению показателя текучести расплава. Последнее обстоятельство, представляет интерес для повышения производительности процесса переработки полипропилена в композиционные материалы на его основе.

Таблица 11. Механические свойства модифицированного полипропилена при наполнении частицами графенов.

Композиция	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
ППмод	3,0	40	73	43	48,5	1,75
ПП+0,01 мас.% ЧГ 108	3,1	40	74	45	37,5	1,7
ПП+0,05 мас.% ЧГ 108	3	41	72	43	38	1,75
ПП+0,1 мас.% ЧГ 108	2,9	40	71	40,5	39	1,83
ПП + 0,01 мас.% ЧГ 182	3,17	37	67	46	40	1,76
ПП + 0,1 мас.% ЧГ 182	3,11	40,5	72	48	46	1,77
ПП + 0,2 мас.% ЧГ 182	2,96	40	76,5	47	42	1,56
ПП + 0,01 мас.% ЧГ 198	3,1	37	74	45	43	1,7
ПП+0,05 мас.% ЧГ 198	2,9	36	72	45	47	1,8
ПП + 0,1 мас.% ЧГ 198	3	36	71	44	46	1,75

Хотя введение малых концентраций частиц графенов непосредственно в расплав полипропилена приводит к увеличению ударной вязкости и разрывной прочности композитов, лучшие результаты показал метод, основанный на диспергировании частиц графенов в условиях ультразвукового воздействия, которое очевидно увеличивает равномерность распределения наполнителя по объему матрицы. Применение ультразвукового диспергирования частиц графена и частиц оксида графена в модификаторе (лапрол) с последующим смешением с расплавом полипропилена позволяет резко увеличить разрывную прочность и особенно ударную вязкость получаемых композитов (таблица 12).

На рисунке 31 видны частицы графенов размером от 100 до 200 нм расположенные равномерно в матрице полипропилена, что говорит о наноразмерной природе данного композита.

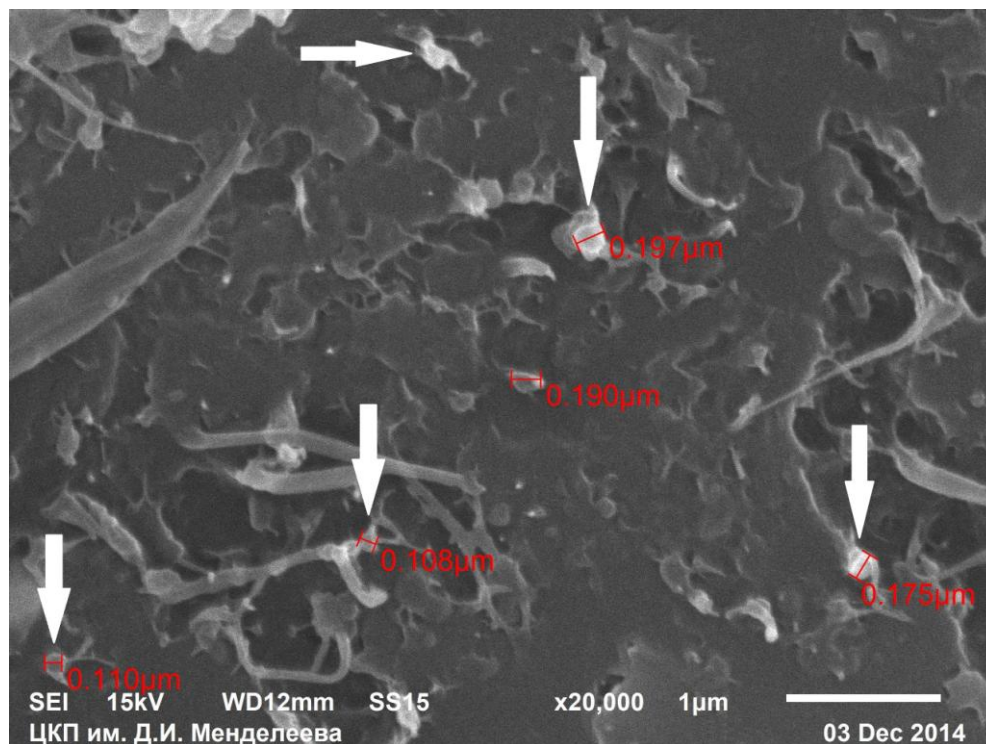


Рис. 31. СЭМ снимок композита на основе ПП с ЧГ

Таблица 12. Механические свойства модифицированного полипропилена при наполнении частицами графенов и оксида графена в условиях их ультразвукового диспергирования.

Компоненты	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+0,01 мас.% ЧГ	3,1	40	74	45	37,5	1,7
ПП + 0,01%ЧГ(с УЗ)	3,5	42	91	50	38	1,65
ПП + 0,01% ЧГ _{ок}	3	40	77	49	40	1,8
ПП + 0,1% ЧГ _{ок}	2,9	41	80	48	40	1,75

Также из таблицы 12 видно, что введение окисленных ЧГ влияет на увеличение прочности при растяжении по сравнению с композицией, содержащей неокисленные ЧГ, т.к. количество окисленного графена было увеличено в 10 раз, меньшее его количество было невозможно распределить в ПП. Но при этом на снимках структуры, полученных с помощью электронной микроскопии, была видна агрегация частиц окисленных ЧГ и наблюдалось

увеличение их размеров до микро, вследствие этого данный полимер нельзя отнести к наноккомпозитам (рис 32), по сравнению с неокисленным.

Как сказано выше, окисление приводит к увеличению размеров частиц и их агломерации. На рис 32 видны частицы окисленного графена размерами около 32 мкм, вследствие чего композит нельзя отнести к нано.

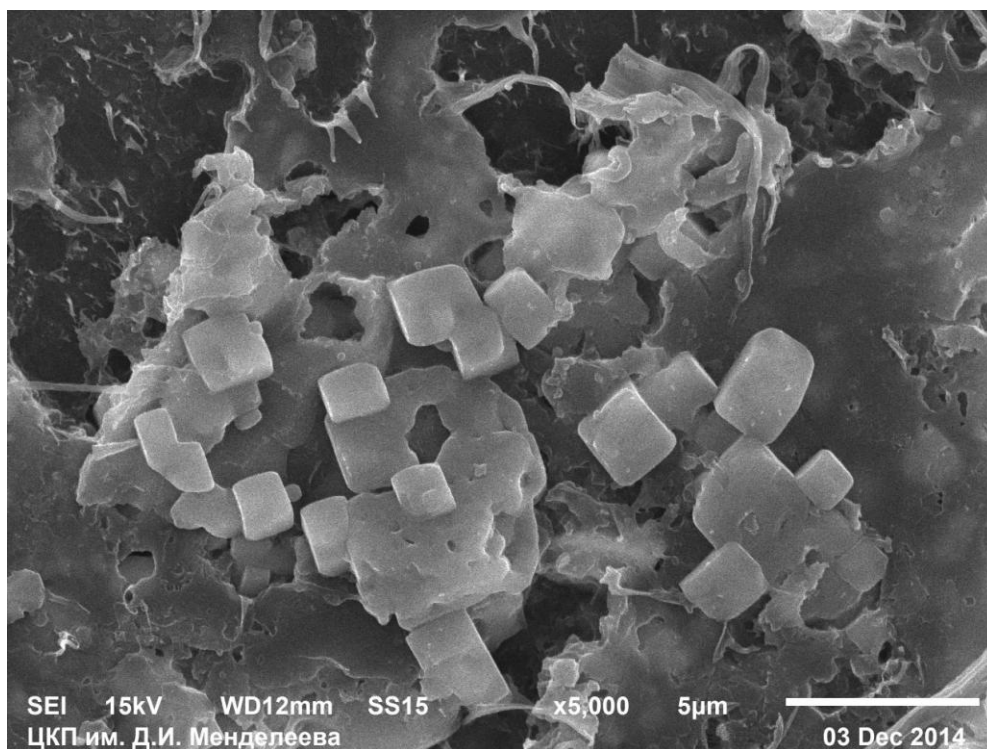


Рис. 32. СЭМ снимок композита на основе ПП с ЧГ окисл.

Полученные результаты свидетельствуют об улучшении механических свойств композитов на основе полипропилена в следующем ряду наполнителей: углеродные нанотрубки < углеродные нановолокна < частицы графена. Большую эффективность наполнения полипропилена углеродными нановолокнами по сравнению с углеродными нанотрубками можно объяснить большей анизодиаметричностью первых, что позволяет достичь большего числа контактов между матрицей и наполнителем в расчете на одну структурную единицу наполнителя. Таким образом, углеродные нановолокна оказывают значительное армирующее действие. В случае использования графена, эффект значительного упрочнения композита и увеличения его ударной вязкости при степени наполнения всего 0,01% предположительно можно связать с двумя обстоятельствами:

1. в образовании контактов между матрицей и наполнителем используются обе поверхности графена, тогда как в случае углеродных нанотрубок и углеродных нановолокон используется лишь одна внешняя поверхность;
2. не исключены «сквозные» взаимодействия «матрица – матрица» через слой графена, толщина которого приблизительно соответствует атомному диаметру углерода.

4.2.2. Исследование устойчивости композитов на основе полипропилена, наполненного углеродными нанонаполнителями к действию повышенных и пониженных температур

Как известно, область температур, в которой возможна эксплуатация полимеров, ограничена интервалом между температурой хрупкости и температурой плавления. Поэтому увеличение термостойкости полимеров и их морозостойкости путем выбора подходящего наполнителя является важной в технологическом отношении задачей.

В данной работе исследовалась термостойкость полипропилена, наполненного 1мас.% углеродных нановолокон и 0,01мас.% частиц графенов, методом термогравиметрии. Показано, что в обоих случаях температура начала термической деструкции возрастает с 290°C для ненаполненного полипропилена до температуры 296°C и 298°C для композитов полипропилена, наполненных частицами графенов и углеродными нановолокнами. Температура потери 50% массы возрастает при введении ЧГ по сравнению с УНВ с 385 до 395 °С. (рис. 33).

Кривая 2: ДТГ - это производная от изменения массы, выраженная отношением dM/dT , являющаяся скоростью разложения. Она показывает, что термоокислительная деструкция композитов с нанодобавками протекает в 2 этапа. Перед основным пиком, расположенном в области 430°C, имеется "плечо" с центром при 300°C. Положение основного пика для композита на основе УНВ смещено в область более высоких температур, чем для ЧГ, следовательно, основные процессы изменения массы протекают для образца 1)

при более высоких температурах. Таким образом, термостойкость полипропилена с нанодобавками больше исходного.

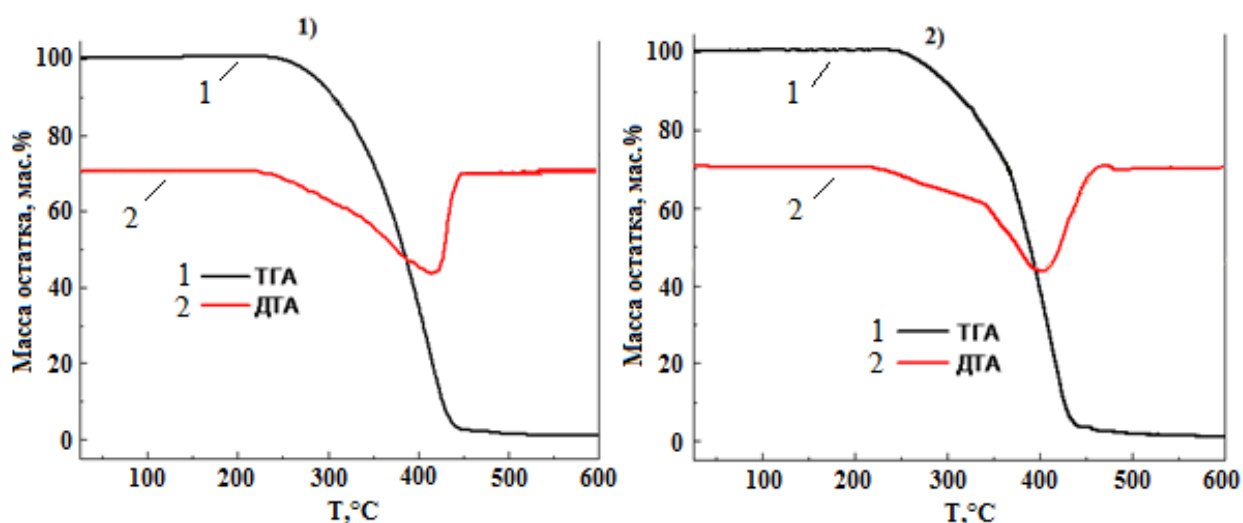


Рис. 33. Кривые термогравиметрии для модифицированного полипропилена полипропилена, наполненного: 1 – углеродными нановолокнами; 2 – частицами графенов

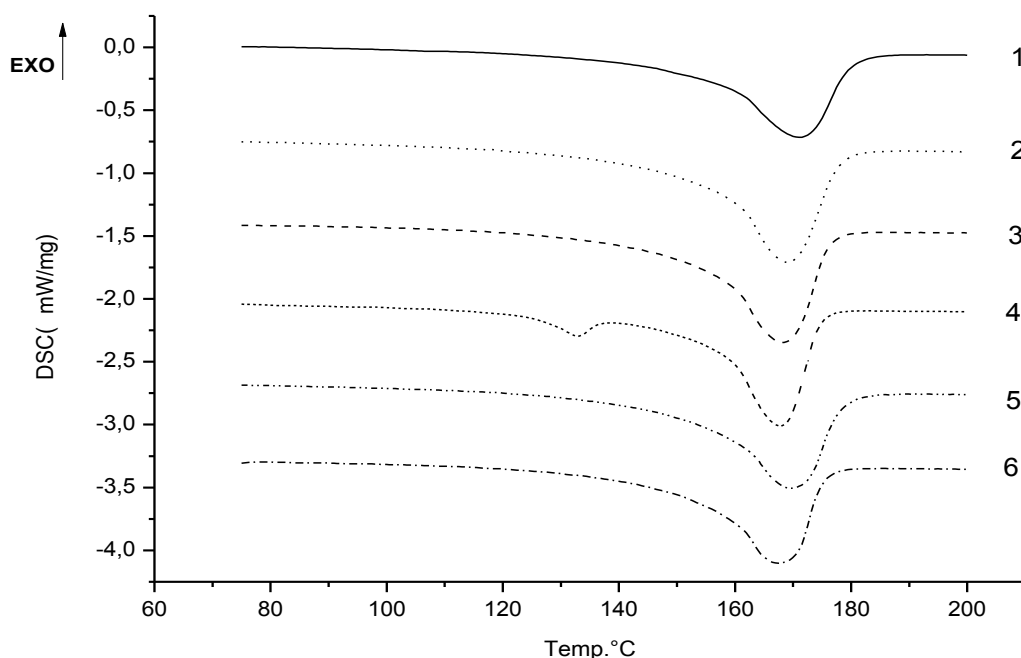


Рис. 34. Термограммы, полученные при нагреве следующих образцов: 1 - ПП исх; 2 - ППмод+0,01 мас.% ЧГ; 3 - ППмод + 0,01 мас.% ЧГ (с УЗ); 4 - ППмод + 0,1% ЧГ_{ок}; 5 - ППмод+1 мас.% УНВ; 6 - ППмод + 0,1 мас.% УНТ-2

Также методом дифференциальной сканирующей калориметрии были исследованы образцы полипропилена после наполнения различными углеродными наноструктурами.

На рисунке 34 представлены термограммы образцов полипропилена, модифицированного 1мас.% лапрола, и продуктов наполнения последнего 0,01 мас.% частиц графенов с ультразвуковым диспергированием и без него, 0,1мас.% углеродных нанотрубок и окисленного графена, 1мас.%углеродных нановолокон. Из рисунка 34 видно, что пики кривых термограмм плавления практически для всех композитов с нанодобавками сдвигаются в область больших температур.

На основании полученных термограмм были определены температуры начала плавления образцов композитов и температуры, соответствующие достижению максимального эндотермического эффекта плавления, энтальпии плавления и степени кристалличности композитов (таблица 13). Отдельно были определены температуры кристаллизации образцов.

Таблица 13. Данные дифференциальной сканирующей калориметрии для модифицированного полипропилена, наполненного различными углеродными нанонаполнителями.

Название образца	T нач плав, °C	T пик плав, °C	$\Delta H_{пл}$, Дж/г	T пик кр., °C	Степень кристалличности, %
ПП исх	155,0	171,0	90,57	112	75
ППмод+ 0,01 мас.% ЧГ	154,6	168,3	92,3	114,6	79,5
ППмод+ 0,01 мас.% ЧГ с УЗ	155,6	168,3	104,2	117,1	89
ППмод + 1 мас.% УНВ	156,0	169,5	92,3	115,6	79,5
ППмод+ 0,1 мас.% УНТ – 2	155,7	167,5	90,71	119,1	78

Полученные результаты указывают на значительное несовпадение температур, соответствующих максимальной скорости плавления и кристаллизации, что типично для высокомолекулярных соединений [2, 115]. Как видно, углеродные нанонаполнители практически не оказывают влияния на температуру плавления, однако в значительной степени влияют на температуру кристаллизации, повышая ее значение. Это можно объяснить тем, что углеродные нанонаполнители способны быть центрами кристаллизации полипропилена [116-118]. Последнее объяснение согласуется и с ростом степени кристалличности для наполненного углеродными наноструктурами полипропилена. Особенно велик прирост степени кристалличности образцов полипропилена при их наполнении 0,01мас.% частиц графенов в условиях их ультразвукового диспергирования, что может быть связано с более равномерным распределением центров кристаллизации (нанонаполнителя) по объему образца и увеличению их количества за счет дезагрегации частиц графенов. Столь значительное увеличение степени кристалличности при введении всего 0,01% частиц графенов, вероятно, связано с захватом их поверхностью звеньев полипропилена, что обеспечивает возможность участия в процессе кристаллизации в качестве зародышей. Так как в этом случае кристаллизация происходит при более высоких температурах (таблица 9), то концентрация зародышей кристаллической фазы полипропилена, образованных без участия углеродных наноструктур, мала, что, по всей видимости, приводит к росту кристаллов полипропилена на небольшом числе зародышей, контролируемом концентрацией наполнителя. Кроме того, с повышением температуры снижается и скорость роста зародышей.

Не исключено также, что процесс формирования кристаллической структуры в присутствии углеродных наноструктур происходит в условиях большей гибкости и подвижности макромолекул, а, значит, возможно образование более крупных и совершенных кристаллов по сравнению с исходным полимером, закристаллизованным при более низких температурах.

Все отмеченные обстоятельства приводят к увеличению размеров кристаллитов полипропилена в присутствии нанодобавок со 130 до 300 Å, а значит и степени упорядоченности структуры нанокompозита. Полученные результаты согласуются с данными рентгенофазового анализа (рис. 35).

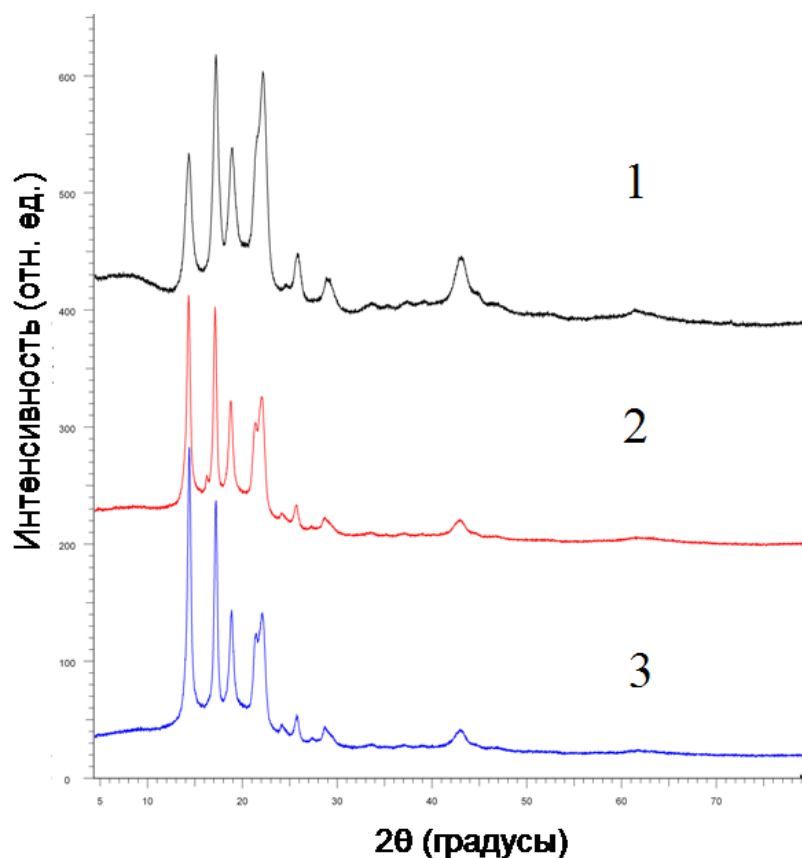


Рис. 35. Дифрактограммы образцов: ПП+УНВ - 1, ПП+ЧГ (с УЗ) - 2, ПП+УНТ- 3

На всех дифрактограммах композитов полипропилена, наполненного углеродными нанодобавками, присутствуют пики с одинаковыми дифракционными углами, которые могут быть отнесены к кристаллической фазе. Аморфных гало на дифрактограммах не наблюдаются, что говорит о высокой степени кристалличности всех исследованных образцов. Линии рентгенограммы полипропилена, наполненного углеродными нановолокнами, уширены сильнее, чем в других образцах, что свидетельствует о меньшем размере областей когерентного рассеяния в данном образце и о меньших размерах кристаллических областей.

Таким образом, данные рентгенофазового анализа подтверждают участие углеродных нанонаполнителей в процессе кристаллизации полипропилена.

При введении углеродных нанонаполнителей в полипропиленовую матрицу также значительно возрастает теплостойкость по Вика, что согласуется с увеличением степени кристалличности образцов полипропилена при его наполнении углеродными нанонаполнителями. В данной работе показано, что введение всего 0,01мас.% частиц графена повышает теплостойкость по Вика со 103°C для исходного полипропилена до 115°C, а наполнение углеродными нанотрубками (0,1мас.%) и углеродными нановолокнами (1мас.%) позволяет добиться теплостойкости 108 и 106°C соответственно.

Увеличение степени кристалличности и рост размеров кристаллитов приводит также к сокращению величины коэффициента термического расширения с $27 \cdot 10^{-5} \text{ град}^{-1}$ до $13,2 \cdot 10^{-5} \text{ град}^{-1}$ при наполнении полипропилена 0,01мас.% частиц графена. Введение 1мас.% углеродных нановолокон приводит к сокращению коэффициента линейного расширения до $13,0 \cdot 10^{-5} \text{ град}^{-1}$, а наполнение 0,1% углеродных нанотрубок до $17 \cdot 10^{-5} \text{ град}^{-1}$.

Наполнение модифицированного полипропилена углеродными нанонаполнителями позволяет не только повысить термостойкость и теплостойкость композитов, но и достичь существенного увеличения ударной вязкости как при температуре 23°C, так и при пониженной температуре -30°C.

Ударные вязкости композитов на основе полипропилена, наполненного углеродными нанотрубками, углеродными нановолокнами, частицами графена и окисленным графеном приведены в таблице 14. Как видно, во всех случаях кроме наполнения полипропилена УНТ-2, наблюдается рост ударной вязкости композитов на основе полипропилена особенно при пониженной температуре, что явно свидетельствует об увеличении морозостойкости таких композитов.

Наибольшая ударная вязкость композитов в случае наполнения полипропилена углеродными нанонаполнителями достигается при использовании 1мас.% углеродных нановолокон и 0,01мас.% частиц графена.

Таблица 14. Ударная вязкость композитов на основе модифицированного полипропилена, наполненного различными углеродными нанодобавками.

Композиция	Ударная вязкость после выдержки при температуре, кДж/м ²	
	-30°С, выдерживание в течение недели	23°С
ПП _{исх}	18	70
ПП _{исх} + 1мас.%лапрола	21	73
ПП _{мод} + 0,1 мас.% УНТ-2	30	71
ПП _{мод} +1 мас.% УНВ	25	85
ПП _{мод} +0,01 мас.% ЧГ	27	74
ПП _{мод} + 0,01 мас.% ЧГ (с УЗ)	35	91
ПП _{мод} + 0,1% ЧГ _{ок} (с УЗ)	29	80

Таким образом, по совокупности физико-механических свойств и теплостойкости полимерных композитов на основе полипропилена, наполненного углеродными нанонаполнителями, достигаются при использовании 1мас.% углеродных нановолокон и всего 0,01мас.% частиц графена. По всей видимости, подобные результаты можно объяснить препятствиями со стороны углеродных нанонаполнителей, обладающих высокой собственной прочностью и жесткостью, образованию и развитию трещин, что проявляется в повышении прочности на разрыв и изгиб, и особенно в значительном увеличении ударной вязкости.

4.2.3. Исследование устойчивости композитов на основе полипропилена, наполненных углеродными нанонаполнителями к действию ультрафиолетового излучения

Как известно, одним из факторов, лимитирующих время эксплуатации композиционных материалов на основе полипропилена, является низкая устойчивость матрицы к действию ультрафиолетового излучения (УФ излучения), приводящего к деструкции цепей полипропилена по радикальному механизму, ветвлению цепей и, как следствие, повышению его хрупкости. Превращения, в которые вступает полипропилен под действием УФ излучения, приведены ниже на схеме 6 [119, 120].

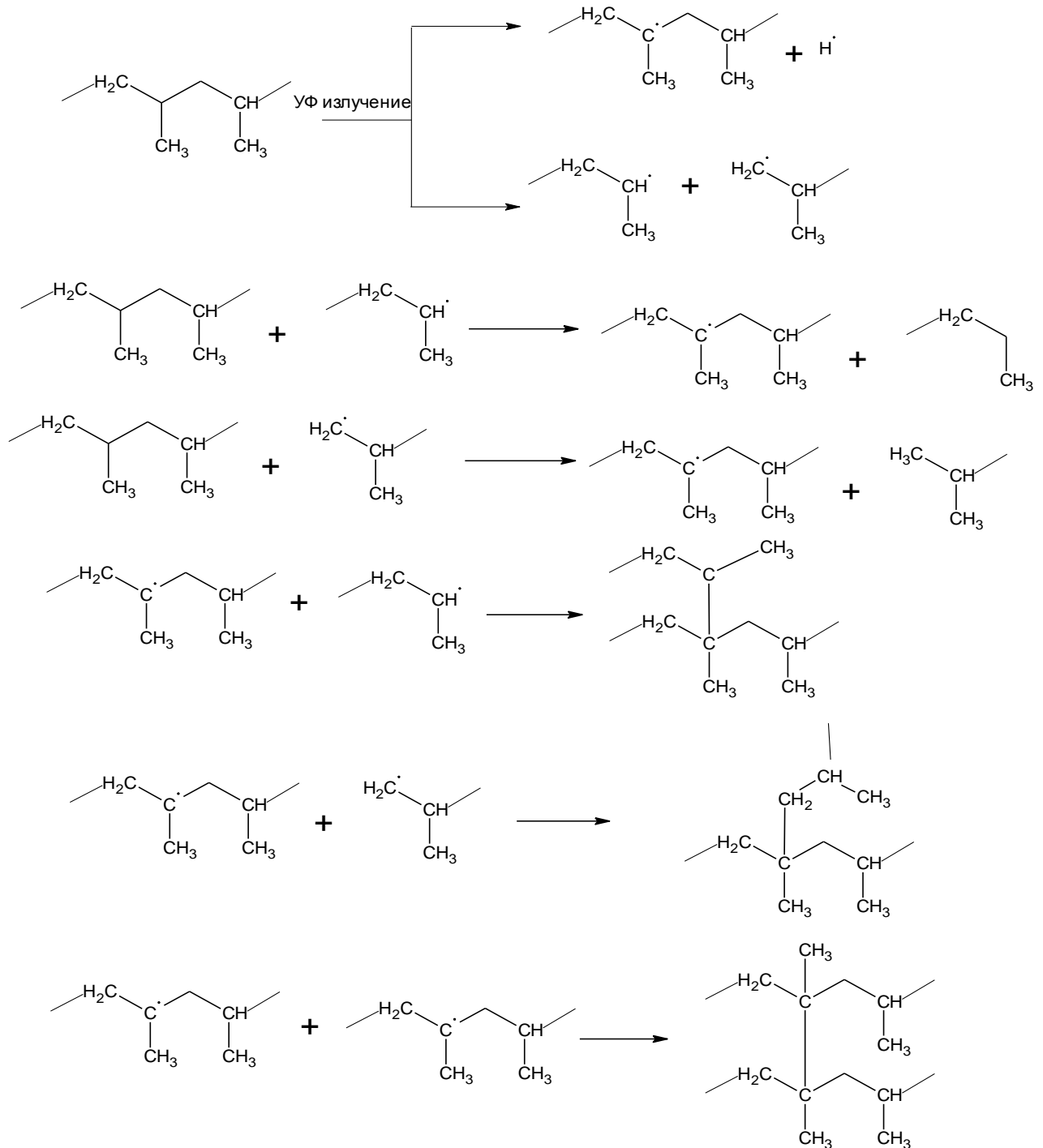


Схема 6.

Как видно, при фотодеструкции полипропилена возможно образование первичных, вторичных и третичных радикалов. Так как первичные и вторичные радикалы нестабильны и высокореакционноспособны, то в системе накапливаются устойчивые третичные радикалы, которые могут рекомбинировать с любыми другими присутствующими в системе радикалами (схема 6).

Значительного замедления фотодеструкции полипропилена можно достичь введением в полимер веществ, которые способны перехватывать образующиеся химически активные радикалы, превращая их в стабильные радикалы или приводить к их перехвату с последующей быстрой рекомбинацией. К числу таких веществ относятся многие производные фенола и гидрохинона, которые понижают многие физико-механические характеристики полимеров, часто являясь пластификаторами для них [116].

Поэтому значительный интерес представляет поиск таких наполнителей, которые были бы способны выполнять функцию акцепторов радикалов. В этом отношении наибольший интерес представляют углеродные нанонаполнители, которые обладают высокой площадью поверхности и легко поляризуемой системой двойных связей, которые способны улавливать образующиеся активные радикалы, превращая их в малоактивные резонансно стабилизированные радикалы (схема 7) [121].

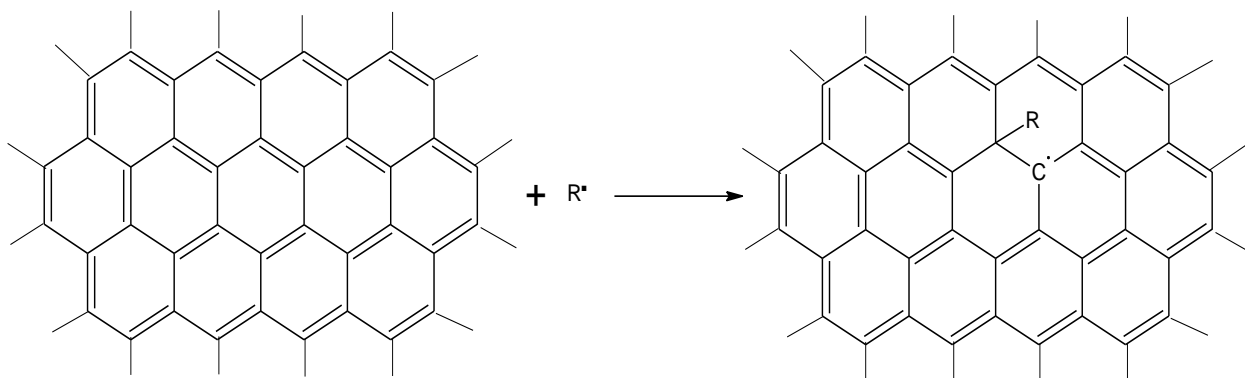


Схема 7.

С целью проверки этого предположения в данной работе воздействию УФ излучения длиной волны от 290 нм до 320 нм подвергались образцы

полипропилена, модифицированного 1мас.% лапрола и наполненного различными углеродными нанодобавками.

При облучении исходного полипропилена УФ излучением его ударная вязкость значительно понижается (таблица 15). Введение углеродных нанодобавок позволяет повысить не только исходное значение ударной вязкости, но и заметно снизить тенденцию к ее снижению при длительном воздействии УФ излучения, что говорит об участии наполнителя в перехвате радикалов. Таким образом, углеродные нанонаполнители оказывают ингибирующее действие на процесс фотодеструкции полипропилена.

Таблица 15. Зависимость ударной вязкости композиционных материалов на основе полипропилена от времени воздействия УФ излучения с длиной волны 290 – 320 нм, наполненных различными углеродными нанодобавками.

Время, час	0	1,5	3	6	9	12
Композиция						
ПП исх	70	72	75	73	60	40
ППмод + 0,1 мас.% УНТ-2	71	73	75	65	62	60
ППмод+1 мас.% УНВ	85	83	78	75	64	62
ППмод+0,01 мас.% ЧГ	74	75	76	79	75	73
ППмод + 0,01 мас.% ЧГ (с УЗ)	91	82	79	76	70	68
ППмод + 0,1% ЧГ _{ок} (с УЗ)	80	79	77	77	73	71

Введение углеродных нанонаполнителей также позволяет достичь уменьшения тенденции к снижению прочности при изгибе при облучении композитов на основе полипропилена УФ излучением в течение 6 и более часов (таблица 16). Причем во всех случаях, включая ненаполненный полипропилен, величина прочности при изгибе проходит через максимум, что можно

объяснить частичной фотохимической сшивкой полипропилена или ковалентным связыванием его цепей с нанонаполнителем. Наибольший эффект увеличения прочности на изгиб полипропилена достигается при его наполнении углеродными нановолокнами. Наблюдаемый эффект можно объяснить ковалентным связыванием матрицы с углеродными нановолокнами, которые имеют наибольшую длину [112] среди всех использованных в данной работе нанонаполнителей, а также их наибольшей массовой долей в композите.

Таблица 16. Зависимость прочности при изгибе композиционных материалов на основе полипропилена от времени воздействия УФ излучения с длиной волны 290 – 320 нм ,наполненных различными углеродными нанодобавками.

Время, час	0	1,5	3	6	9	12
Композиция						
ПП исх	37	39	38,75	36,87	36	34
ППмод + 0,1 мас.% УНТ-2	37,2	39,5	42	41	39	38
ППмод+1 мас.% УНВ	45	48	52	50	45,6	41
ППмод+0,01 мас.% ЧГ	40	41	42,5	41	39,5	37
ППмод + 0,01 мас.% ЧГ (с УЗ)	42	41,5	41	42,5	41,25	39,5
ППмод + 0,1% ЧГ _{ок} (с УЗ)	41	42	40	41,5	42	44

Таким образом, использование углеродных нановолокон можно рекомендовать для создания материалов на основе полипропилена с повышенной стойкостью к ультрафиолетовому излучению.

4.2.4. Исследование устойчивости к абразивному износу композитов на основе полипропилена, наполненного углеродными нанонаполнителями

Испытания на абразивный износ композитов полипропилена модифицированного 1мас.% лапрола и наполненного различными углеродными нанодобавками, проводились в соответствии с требованиями ГОСТ 11012, путем измерения потери массы образцов. Для исходного полипропилена 01030 величина потери массы в испытаниях на абразивный износ составляла 15%. Введение 0,01мас.% частиц графена в качестве наполнителя позволяет снизить потерю массы до 10%. Наполнение полипропилена 0,1мас.% углеродных нанотрубок и 1мас.% углеродных нановолокон приводит к снижению потери массы образцов при абразивном износе до 9 и 8мас.% соответственно.

Таким образом, введение даже малых количеств углеродных наноструктур в полипропиленовую матрицу позволяет заметно повысить устойчивость поверхности композитов к истиранию и является целесообразным для повышения эксплуатационных характеристик полипропилена.

4.2.5. Исследование строения полученных композитов методом

ИК-спектроскопии

Как известно, для определения строения твердых тел спектральными методами надежно зарекомендовал себя метод ИК-спектроскопии. Так как химическое строение всех углеродных нанонаполнителей практически идентично при кардинальных различиях в структуре, то в данной работе были получены ИК-спектры исходного полипропилена и полипропилена с добавкой 1мас.% углеродных нановолокон. Выбор указанного композита мотивирован наибольшим содержанием углеродных нановолокон по сравнению с другими углеродными нанонаполнителями, использованными в настоящей работе.

В ИК-спектре исходного полипропилена наблюдаются все сигналы, характерные для алканов, такие как валентные колебания С-Н связей в области $2800 - 3050 \text{ см}^{-1}$ и деформационные колебания, обусловленные наличием групп CH , CH_2 и CH_3 в области волновых чисел 1460 см^{-1} [122]. Среди деформационных колебаний характерен дублет с полосами 1460 и 1450 см^{-1} [122, 123], относящийся к ножничным колебаниям и типичный для алканов изостроения (рис. 36).

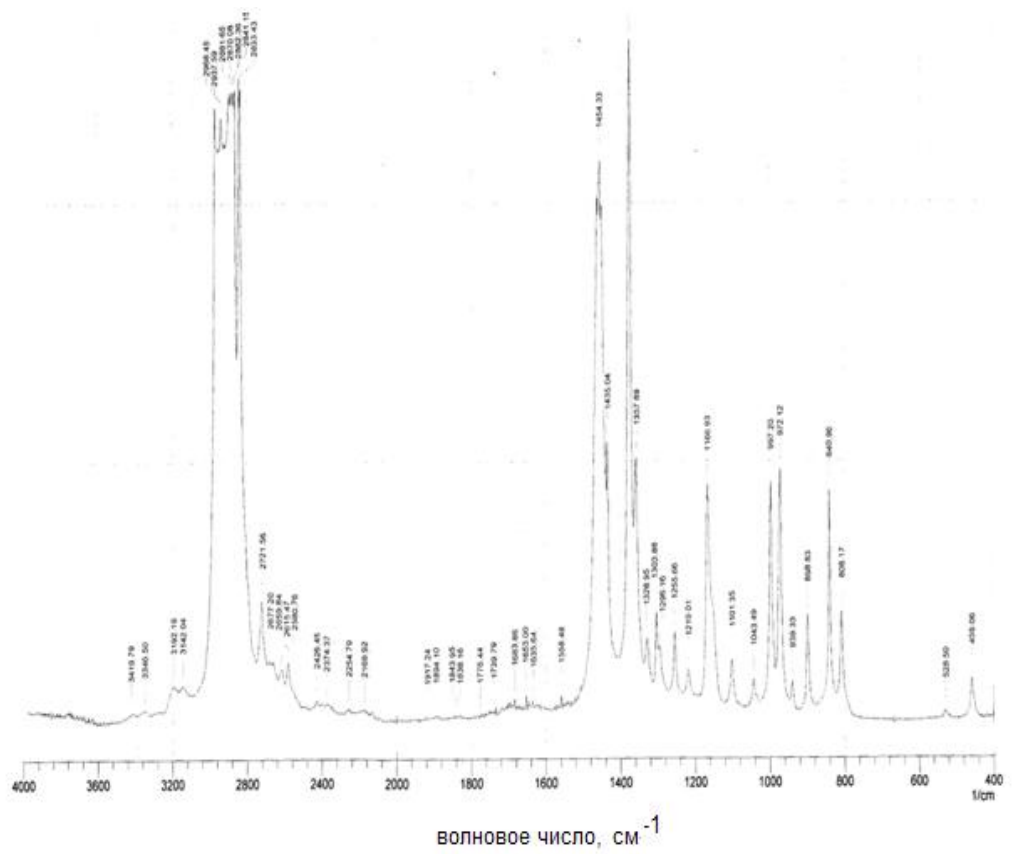


Рис. 36. ИК- спектр исходного полипропилена

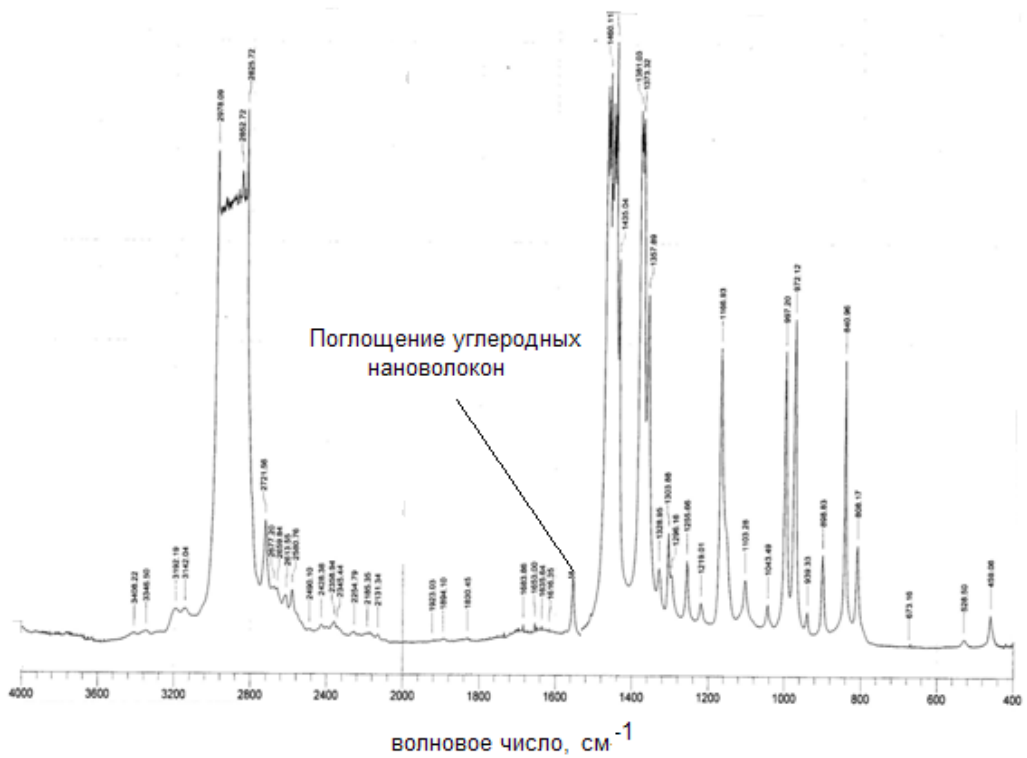


Рис. 37. ИК-спектр полипропилена, наполненного 1 мас. % углеродных нановолокон

В ИК - спектре полипропилена, наполненного 1мас.% углеродных волокон наблюдается полоса около 1550 см^{-1} , характерная для пульсационных колебаний шестичленных полностью сопряженных колец, которыми построены углеродные наноструктуры (рис. 37). Данная полоса отсутствует в ИК спектре исходного полипропилена и явно относится к наполнителю. Строение полученных композиционных материалов на основе полипропилена было охарактеризовано методом ИК-спектроскопии. Различия в ИК спектрах исходного полипропилена и с нанодобавками практически не наблюдается, кроме случая наполнения 1 мас. % углеродных нановолокон, где заметен сигнал 1550 см^{-1} , характерный для пульсационных колебаний шестичленных полностью сопряженных колец, которыми построены углеродные наноструктуры.

4.2.6. Реологические свойства расплавов полипропилена с добавками углеродных нанонаполнителей

Хотя приведенные в таблицах 9-12 данные по показателям текучести расплавов полипропилена, наполненных различными углеродными наноструктурами, позволяют качественно проследить влияние наполнителя на вязкости соответствующих расплавов, они представляют интерес лишь с позиции выбора оптимальных условий для осуществления переработки, не сообщая достаточной информации о механизме влияния нанонаполнителей на характер течения расплава полипропилена. Значительно большей информативностью в этом отношении обладают кривые течения расплавов нанонаполненного полипропилена или равнозначные им зависимости эффективной вязкости от напряжения сдвига, которые однозначно взаимосвязаны с кривыми течения[124].

Зависимости эффективной вязкости расплавов композитов на основе полипропилена, наполненного различными углеродными нанодобавками от напряжения сдвига, исследовались в интервале температур от 215°C до 245°C , что позволило вычислить энергии активации вязкого течения и установить характер зависимостей эффективной вязкости от напряжения сдвига при

различных температурах. Зависимости эффективной вязкости расплавов композитов полипропилена, наполненных различными углеродными нанодобавками, от напряжения сдвига при температуре 215⁰С, приведены на рисунке 38.

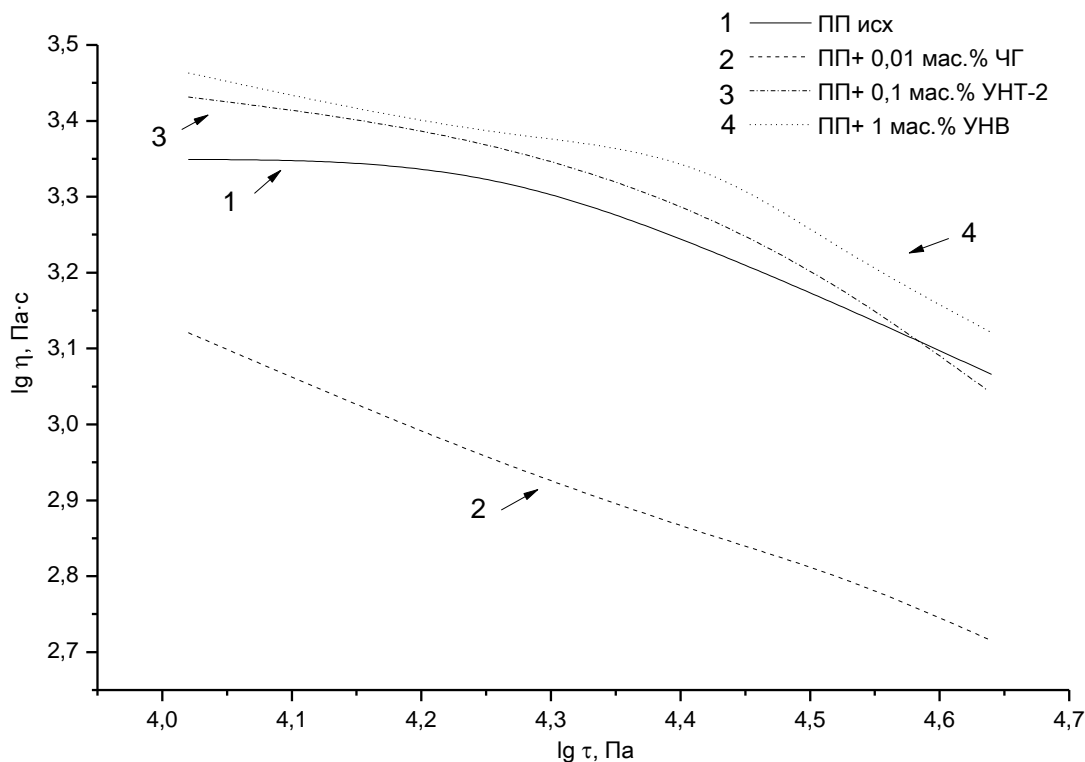


Рис. 38. Зависимости эффективной вязкости композитов на основе модифицированного полипропилена, наполненного углеродными нанонаполнителями от напряжения сдвига при температуре 215⁰С

Как видно, наполнение полипропилена углеродными нановолокнами и углеродными нанотрубками, приводят к небольшому увеличению эффективной вязкости композитов. При этом наполнение 0,01 мас.% частиц графена приводит к значительному снижению эффективной вязкости.

Постоянство эффективной вязкости расплава полипропилена, наполненного углеродными нановолокнами, в области невысоких напряжений сдвига свидетельствует о сохранение структуры расплава, что позволяет считать ее наибольшей ньютоновской вязкостью. При увеличении напряжения сдвига величина эффективной вязкости расплава оказывается меньше наибольшей ньютоновской, что говорит о начале деструктурирования расплава.

Сохранение структуры расплавом полипропилена, наполненного 1мас.% углеродных нановолокон, до значительных напряжений сдвига говорит об армирующем действии углеродных нановолокон. Последнее находит отражение также и в повышенной прочности и ударной вязкости композитов на основе полипропилена, наполненного углеродными нановолокнами.

Для расплавов исходного полипропилена и его композитов с такими наполнителями как углеродные нанотрубки и частицы графенов в исследованном диапазоне напряжений сдвига наблюдается снижение эффективной вязкости с ростом напряжения сдвига, что говорит о деструктурировании системы.

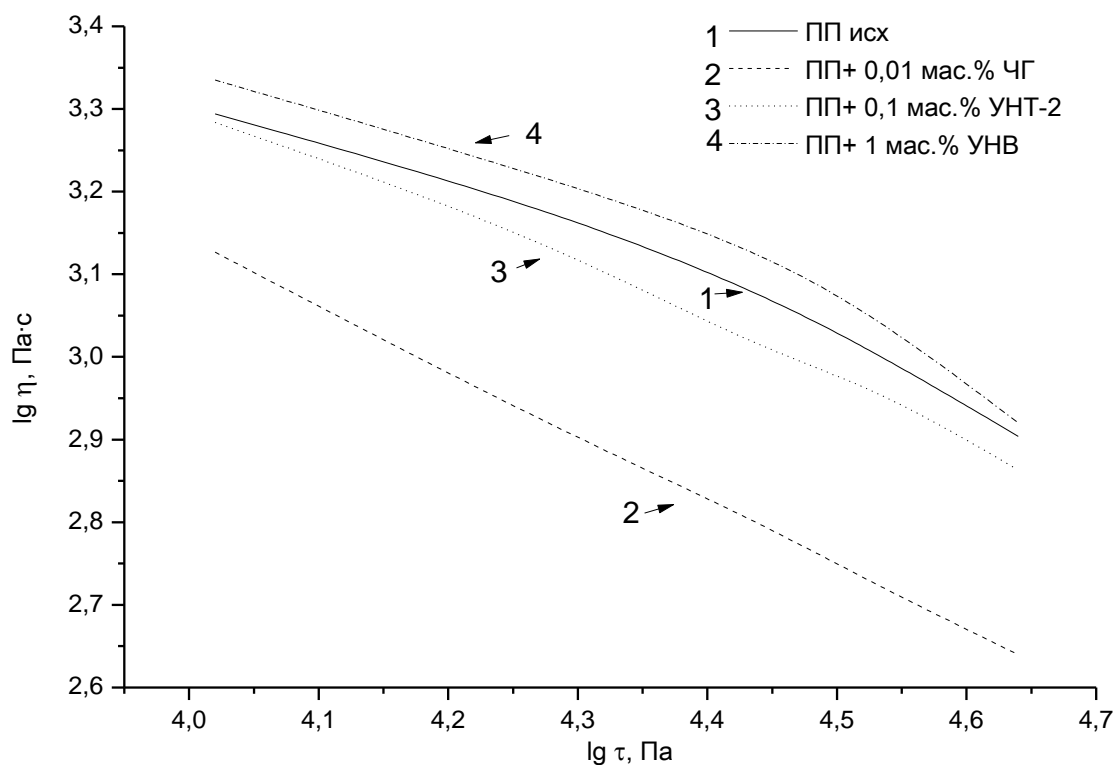


Рис. 34. Зависимости эффективной вязкости композитов на основе модифицированного полипропилена, наполненного углеродными нанонаполнителями от напряжения сдвига при температуре 230⁰С

Уменьшение эффективной вязкости расплава полипропилена, наполненного 0,01мас.% частиц графенов, вероятно, объясняется образованием прочных ассоциатов цепей полипропилена и частиц графенов посредством «сквозных» взаимодействий «матрица – матрица» через слой графена, толщина которого приблизительно соответствует атомному диаметру углерода, что

приводит к их кооперативному перемещению под действием сдвигового напряжения.

При увеличении температуры до 230⁰С (рис. 34) и 245⁰С (рис. 35) вязкость всех исследуемых расплавов снижается, а область наибольшей ньютоновской вязкости также вырождается для расплава композита полипропилена, наполненного 1мас.% углеродных нановолокон.

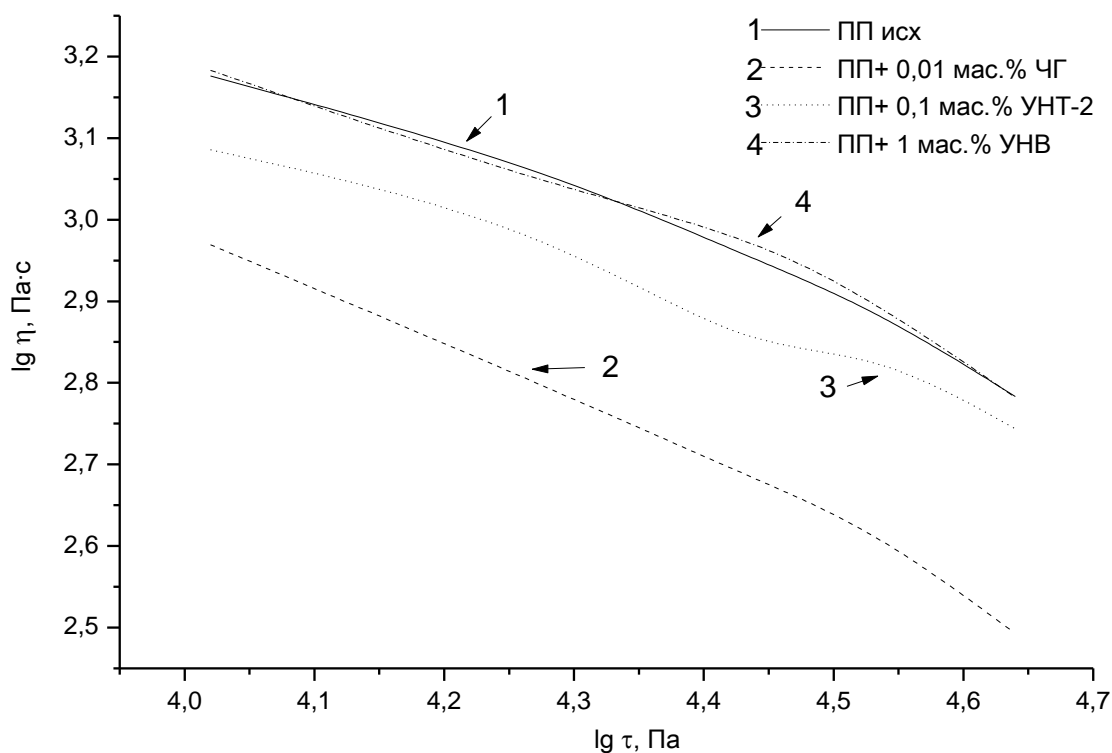


Рис. 35. Зависимости эффективной вязкости композитов на основе модифицированного полипропилена, наполненного углеродными нанонаполнителями от напряжения сдвига при температуре 245⁰С

Вырождение области наибольшей ньютоновской вязкости для композита полипропилена, наполненного углеродными нановолокнами, ясно указывает на разрушение структуры расплава по мере увеличения температуры.

Полученные результаты свидетельствуют о наибольшей технологичности переработки композитов на основе полипропилена, наполненного 0,01 мас.% частиц графена, так как производительность экструзии в данном случае будет наибольшей при прочих равных условиях.

В таблице 17 представлены значения энергии активации[125] для композитов на основе ПП.

Таблица 17. Энергия активации вязкого течения композитов на основе модифицированного полипропилена с нанонаполнителями.

Композиция	Энергия активации вязкого течения, кДж/моль
ПП исх	27
ПП + 0,1 мас.% УНТ	15
ПП + 1мас.% УНВ	29
ПП + 0.01 мас.% ЧГ	13

Как видно наименьшая энергия активации вязкого течения наблюдается для исходного полипропилена. Введение базальтового волокна приводит к увеличению энергии активации вязкого течения до 80 кДж/моль. Наполнение армированного базальтовым волокном полипропилена, содержащего 1мас.% углеродных нановолокон приводит к снижению энергии активации вязкого течения на 5 кДж/моль. Тот же эффект наблюдается при введении всего 0,01мас.%частиц графена, которые снижают энергию активации вязкого течения полипропилена, армированного 20мас.%базальтового волокна до 70 кДж/моль.

Как отмечалось ранее, такой эффект при введении частиц графена может быть обязан кооперативному перемещению больших по величине ассоциатов в расплаве, которые, вероятно, стабилизируются «сквозными» взаимодействиями «матрица – матрица» через плоские графеновые структуры.

4.2.7. Определение температурных зависимостей теплопроводности композитов на основе полипропилена

Важнейшим показателем качества материалов применяемых в качестве теплоизоляционных и теплоносителей является их теплопроводность.

Как известно [126], полимеры относятся к классу низкотеплопроводных материалов. Применяемый в настоящее время технологический прием создания

полимеров с более высокой теплопроводностью, в основу которого заложено введение в полимерную матрицу металлических порошков, оказывается малоэффективным и сопровождается снижением прочностных характеристик и увеличением веса полимерного материала [127].

В ракетно-космической технике востребованы конструкции, способные работать без изменения геометрических размеров в интервале температур -170...+177 град.С. Эффективным приемом создания термостабильных конструкций считается применение полимерных композиционных материалов с малыми значениями коэффициента линейного термического расширения и высокой теплопроводностью[128]. Наилучшим образом для этой цели подошли бы углепластики при условии значительного увеличения их теплопроводности в направлении больших ожидаемых температурных перепадов. Хотя теплопроводность углепластиков в несколько раз превышает теплопроводность стекло- и органопластиков, она заметно уступает не только алюминий-магниевым сплавам, но и некоторым сталям.

Исследования температурных зависимостей теплопроводности композитов, содержащих углеродные нанонаполнители, проводили на измерительной системе (ИС), разработанной в Тамбовском государственном техническом университете, и позволяющей в одном краткосрочном эксперименте определять температурные зависимости теплопроводности твердых материалов через определяемые программно интервалы температуры. Для определения теплопроводности в ИС используется метод динамического λ -калориметра. Измерительная система построена в результате существенной модернизации измерителя теплопроводности ИТ-400[129].

Калибровку ИС проводили по аттестованным образцам (стекло КВ, стекло ТФ-1) с определением таких констант как коэффициент преобразования тепломера и поправки на величину контактных термических сопротивлений между образцом и поверхностью тепломера (рис. 36).

Как известно, введение наполнителей или модификаторов в полимерную матрицу влияет на теплопроводность, причем численное значение

теплопроводности (λ) композиционного материала будет определяться не только количеством введённой добавки, но и характером её взаимодействия с полимерной фазой.

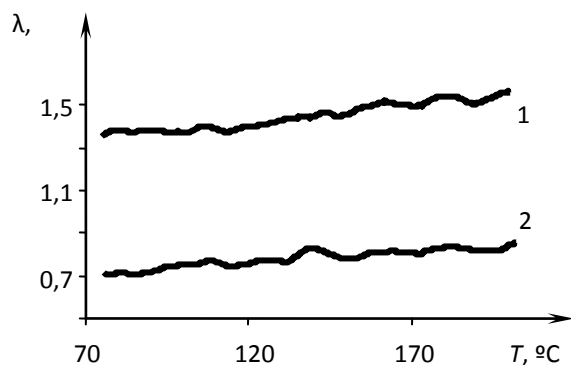


Рис. 36. Зависимость теплопроводности аттестованных образцов из стекла КВ (1) и стекла ТФ-1 (2) от температуры.

Зависимости теплопроводности композиционных материалов на основе полипропилена с наполнителями УНТ, УНВ и ЧГ от температуры представлены на рисунках 37, 38 и 39. Каждая из зависимостей представляет собой результат усреднения пяти параллельных опытов.

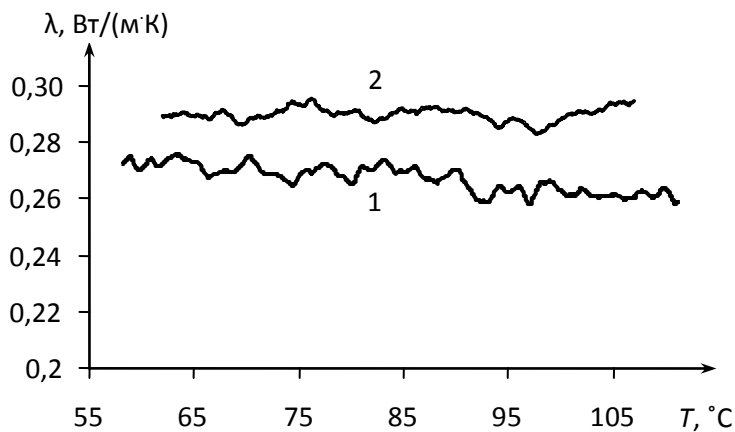


Рис. 37. Зависимость теплопроводности композиционных материалов на основе полипропилена с наполнителем УНТ от температуры. Количество наполнителя: 1 – исходный материал; 2 – 0,1мас. % УНТ

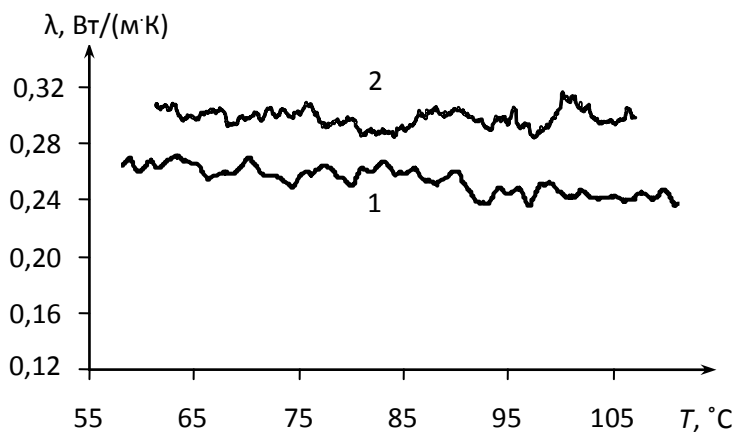


Рис. 38. Зависимость теплопроводности композиционных материалов на основе полипропилена с наполнителем УНВ от температуры. Количество наполнителя: 1 – исходный материал; 2 – 1 мас.% УНВ

Наполнение ПП углеродными нанодобавками несколько повышает теплопроводность материала во всём исследуемом интервале значений температуры (55...110°C), фактически не меняя характера зависимости.

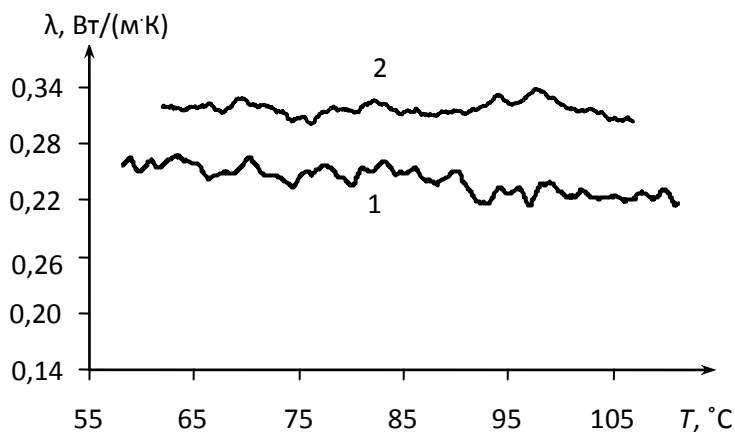


Рис. 39. Зависимость теплопроводности композиционных материалов на основе полипропилена с наполнителем УНВ от температуры. Количество наполнителя: 1 – исходный материал; 2 – 0,01 мас.% ЧГ

Обобщая вышеизложенное, можно сказать, что, несмотря на высокую теплопроводность отдельных углеродных нановолокон и нанотрубок, входящих в состав материала, теплопроводность композитов, полученных с их помощью, повышается по сравнению с исходным ПП не столь существенно как можно было ожидать, очевидно, из-за слишком малого содержания

нанодобавок. Однако разные по структуре нанодобавки дают различные эффекты повышения теплопроводности

При сравнении композитов на основе графена, УНТ и УНВ заметна более высокая теплопроводность с графеном (0,40), очевидно за счет лучшего распределения, с УНВ (0,32), а с УНТ теплопроводность еще ниже и равна 0,29 во всем диапазоне изученных температур.

Таким образом, используя нанонаполнители в ПП, удастся повысить теплопроводности композита, уменьшить температурные перепады и тем самым снизить температурные деформации, что может расширить области применения данных материалов.

Анализируя свойства полиэтилена и полипропилена с нанодобавками (главы 1 и 2), можно сделать вывод, что используя в полиэтилене органобентонит в качестве нанодобавки, нельзя достигнуть высоких физико-механических характеристик композиций на его основе. Разработанные методы повышения физико-механических свойств полипропилена путем введения углеродных нанодобавок могут оказаться эффективными и для матрицы на основе полиэтилена высокого давления. Наиболее эффективным углеродным нанонаполнителем для ПП оказался графен, который нами был выбран для исследования системы ПЭВД – ЧГ.

Для улучшения совместимости компонентов в качестве модификаторов вводили ООПГ и низкомолекулярный малеинизированный полибутадиен (ПБН-М) в количестве 1 мас.%. В таблице 18 представлены физико-механические свойства композиций ПЭВД с оптимальным содержанием нанодобавок.

Показано, что введение в ПЭВД углеродной нанодобавки более эффективно влияет на некоторые свойства, чем природный алюмосиликат. В частности, при введении в ПЭВД нанотрубок повышается ударная вязкость, в большей степени снижается КЛТР, увеличивается температуры плавления, снижается износ композиций.

Таблица 18. Свойства ПЭВД с нанодобавками

Состав композиции	Ударная вязкость, кДж/м ²	σ изгиба, мПа	σ разрыва, мПа	КЛТР · 10 ⁻⁵	Тпл, °С	Потеря массы, %
ПЭВД исх	17,5	6	10	26	109	5,96
ПЭВД +1 мас.% ПБН-М +2 мас.%ОБ	25,5	12	10,5	23	115	5,0
ПЭВД+1 мас.% ООПГ + 2 мас.%ОБ	20,0	8	10	25	110	4,81
ПЭВД +1 мас.% ООПГ +0,1 мас.% ЧГ	19,0	7	12	24	113	4,85

При оценке горючести кинетическим методом разрабатываемых композитов, было показано, что время сгорания ПЭВД с ОБ наименьшее, т.е. слоистый силикат способствует повышению сопротивления горению за счет барьерного эффекта (исходный ПЭВД 100сек, + ОБ – 130 сек, +УНТ – 121 сек).

4.3. Композиты на основе полипропилена, армированного базальтовым волокном

4.3.1. Физико-механические свойства композитов на основе полипропилена, армированного базальтовым волокном

Один из распространенных методов усиления композитов с полимерной матрицей заключается в использовании волокнистых наполнителей, которые обладают большей прочностью по сравнению с матрицей, тем самым приводя к увеличению прочности получаемых материалов. Именно значительная протяженность волокон обеспечивает возможность их непосредственного участия в перераспределении нагрузки и обуславливает армирующий эффект [130].

Среди волокнистых наполнителей в настоящее время наибольшее распространение получили стекловолокно и углеродное волокно. Хотя углеродное волокно превосходит стекловолокно по прочности и в ряде случаев придает полимерным композитам такие специфические свойства как теплопроводность и электропроводность, его высокая стоимость ограничивает возможности его применения. Поэтому задача поиска волокнистых армирующих наполнителей, превосходящих по механическим свойствам стекловолокно, но обладающих существенно меньшей стоимостью, чем углеродное волокно – является актуальной.

В данной работе в качестве альтернативы стекловолокну и углеродному волокну, предложено использовать для наполнения полипропилена базальтовое волокно, сочетающее высокие физико-механические свойства и низкую стоимость.

Для формования композитов на основе полипропилена, наполненного базальтовым волокном, рубленные базальтовые волокна на первой стадии совмещались с полипропиленом в двухшнековом экструдере с дальнейшим литьем под давлением на второй стадии. Так как базальтовое волокно, представляющее собой полярный алюмосиликат, термодинамически несовместимо с полипропиленом, то применяли комбинацию замасливателя и аппрета, позволявших снизить поверхностное натяжение на границе раздела фаз «матрица – наполнитель». В качестве замасливателя был использован малеинизированный полипропиленовый воск, а в качестве аппрета аминосилан.

Использование комбинации малеинизированного полипропиленового воска и аминосилана позволило увеличить адгезию между базальтовым волокном и полипропиленом, что выражается в кардинальном изменении угла смачивания базальтового волокна расплавом полипропилена при 230°C. Так в отсутствие замасливателя и аппрета расплав полипропилена не смачивает базальт, а угол смачивания, измеренный на катетометре, составляет 68°. В присутствии аппрета и замасливателя угол смачивания составляет 30 – 32°.

Для определения оптимальной степени наполнения полипропилена базальтовым волокном был получен ряд композиций с различным содержанием аппретированного и замасленного базальтового волокна. Исследовались степени наполнения базальтовым волокном от 2 до 20 мас.%. Полученные композиции были подвергнуты испытаниям для установления комплекса физико-механических свойств: ударной вязкости, прочности при изгибе, прочности и относительного удлинения при разрыве. Результаты испытаний приведены в виде гистограммы на рисунке 40.

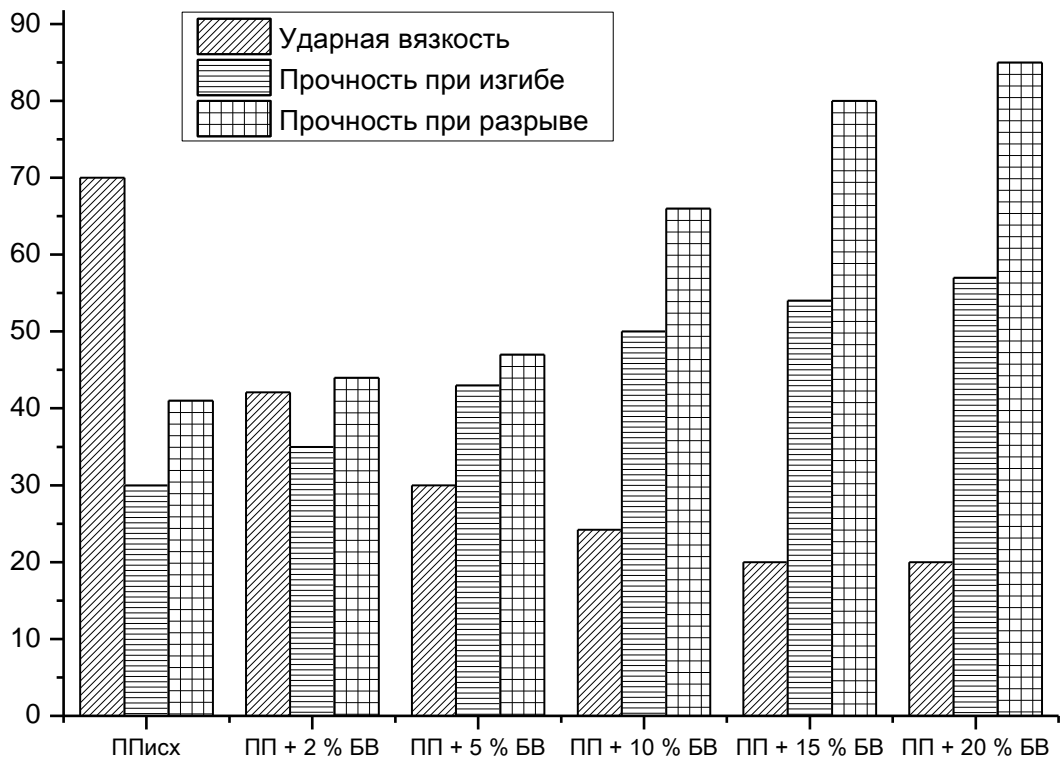


Рис.40. Физико-механические свойства композиций полипропилена, армированного базальтовым волокном

Полученные результаты свидетельствуют о значительном увеличении прочности при изгибе и особенно при разрыве армированных базальтовым волокном композитов на основе полипропилена, причем, чем выше массовая доля базальтового волокна, тем больше прочность композитов. Однако наполнение базальтовым волокном приводит к снижению ударной вязкости композитов и разрывного удлинения. Как видно, с ростом концентрации базальтового волокна от 15 до 20 мас.% заметно растет прочность при разрыве,

причем ударная вязкость остается практически неизменной. Увеличение степени наполнения полипропилена базальтовым волокном свыше 20 мас.% создает значительные трудности переработки, так как образующиеся расплавы получаемых композитов оказываются чрезмерно вязкими. Поэтому оптимальной степенью наполнения полипропилена базальтовым волокном следует считать 20мас.%.

В настоящее время перспективным направлением получения композиционных материалов является совместное введение армирующих волокон и нанодобавок. Для повышения ударной вязкости композитов на основе полипропилена, армированного базальтовым волокном, в данной работе была предпринята попытка введения в матрицу дополнительного 0,01мас.% частиц графена и 1мас.% углеродных нановолокон (рис. 41).

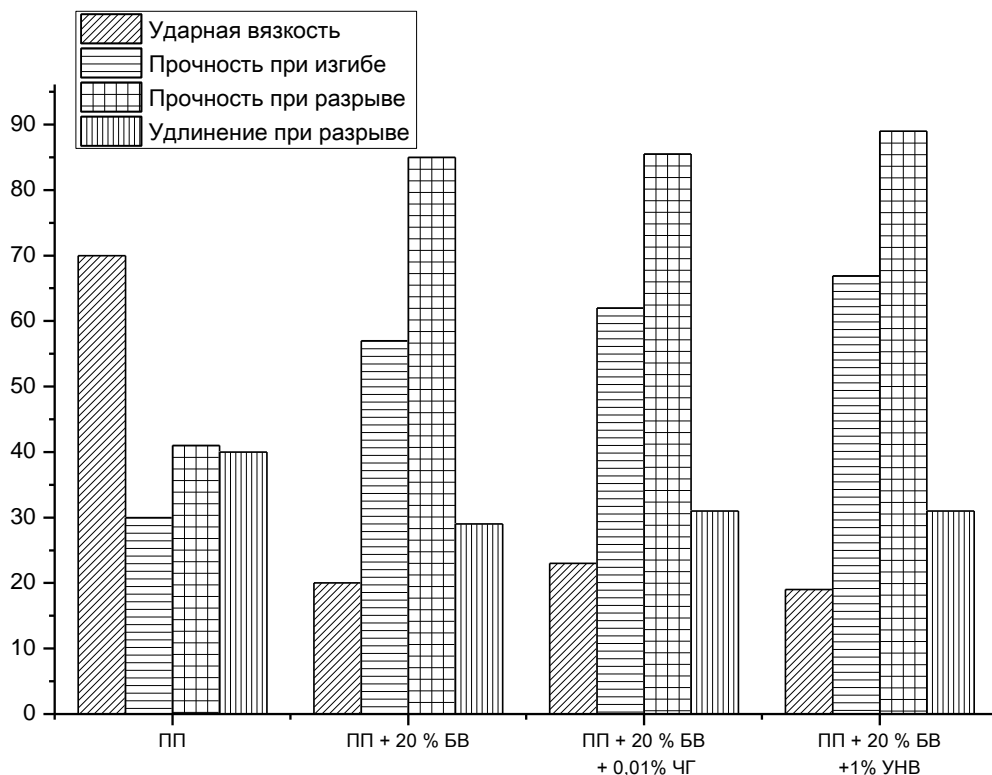


Рис. 41. Физико-механические свойства полипропилена, армированного 20мас.% базальтового волокна с добавками углеродных наноструктур

Изучение смачивания БВ полипропиленом, модифицированным нанодобавками, показало, что волокно смачивается лучше ПП при введении в него частиц графенов (угол смачивания снижается на 25%) , что, очевидно, и

влияет на увеличение некоторых свойств, в частности, ударной вязкости разработанных композитов.

Введение 1мас.% углеродных нановолокон не привело к увеличению ударной вязкости, а напротив несколько уменьшило ее значение. в композитах на основе полипропилена. Однако их прочность при изгибе и разрыве значительно увеличилась при сохранении постоянного разрывного удлинения.

Напротив, введение 0,01% частиц графенов приводит к заметному увеличению ударной вязкости, небольшому приросту прочности при изгибе и сохранению прочности при разрыве.

В таблице 19 представлены значения модуля упругости при сдвиге (G) и величина высокоэластической деформации (γ). Данные получены по оригинальной методике: путём продавливания композиции через капилляр на приборе ИИРТ-М и измерении упругости, оцениваемой по степени разбухания продавливаемого экструдата (B).

Таблица 19 Модуль упругости при сдвиге композиций полипропилена

Нагрузка, кг	ПП исх		+20 мас. % БВ+ 0,01 мас. % ЧГ		+20мас.%БВ+1мас.%УНВ	
	γ	G кПА	γ	G кПА	γ	G кПА
1.2	1.722	6.1	0.395	26.9	0.303	34.6
2.15	2.007	9.4	0.76	24.7	0.568	33.1
3.12	2.02	13.5	0.71	38.4	0.505	67.5
3.9	2.77	12.3	0.395	86.3	0.395	110.6
5	2.48	17.6	0.174	251.2	0.247	110.5

Расчёт величины высокоэластической деформации и модуля упругости при сдвиге производился по формулам:

$$B = d_3/d, \text{ где}$$

d – диаметр капилляра

d_3 – диаметр экструдата из капилляра после выдержки на воздухе в течении 3 минут.

$$\gamma_{\varepsilon} = B (6 \ln B)^{1/2}$$

$$G = \tau / \gamma_{\varepsilon}, \text{ где}$$

τ – напряжение сдвига

Таким образом, показано, что для базальтопластиков с нанодобавками наблюдается увеличение модуля упругости при сдвиге (G) и величины высокоэластичной деформации (особенно при больших нагрузках) для базальтонаполненного ПП с частицами графенов в 14 раз, а с УНВ в 6 раз по сравнению с исходным ПП.

4.3.2. Термостойкость и морозостойкость композитов на основе полипропилена, армированного базальтовым волокном

Для определения предельного температурного интервала эксплуатации полипропилена, армированного базальтовым волокном, были получены термограммы образцов методом дифференциальной сканирующей калориметрии, определена теплостойкость по Вика, оценена морозостойкость композитов путем измерения прочности при разрыве и изгибе при пониженной температуре.

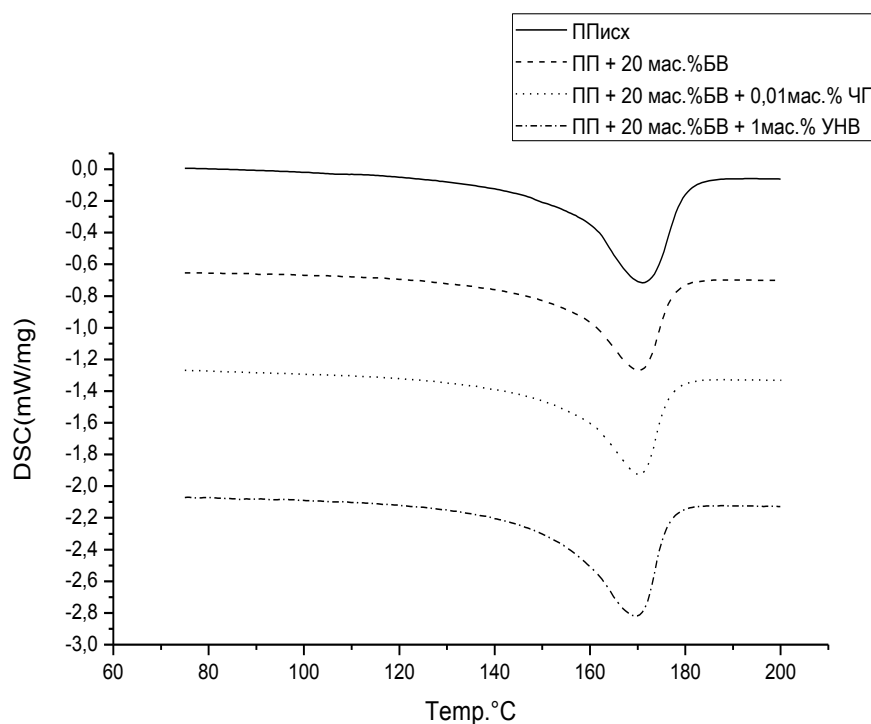


Рис. 42. Термограммы композитов полипропилена с углеродными нанонаполнителями, армированных базальтовым волокном (20мас.%).

Термограммы образцов полипропилена, армированного 20мас.% базальтовых волокон, и с 1мас.% углеродных нановолокон или 0,01мас.% частиц графенов, приведены на рис. 42.

На основании полученных термограмм были определены температуры начала плавления образцов композитов и температуры, соответствующие достижению максимального эндотермического эффекта плавления, энтальпии плавления и степени кристалличности композитов (таблица 20).

Таблица 20. Данные дифференциальной сканирующей калориметрии для композитов на основе полипропилена, армированного 20мас.% базальтовым волокном, содержащих различные углеродные нанонаполнители.

Композиция	Т пл, °С	Т пик пл, °С	ΔН, энта льпи я, Дж/г	Т начал а кр при охлаж дении , °С	Т пик кр, °С	Степень кристалли чности, %
ПП исходный	155	171	90,5	119	112	75
+ 20мас.%БВ	155	170	67	121	113	58
+ 20мас.%БВ + 1мас.% УНВ	154	169	80	126	118	70
+ 20мас.%БВ + 0,01мас.% ЧГ	157	170	75,5	123	115	65

Из таблицы 20 видно, что армирование полипропилена базальтовыми волокнами не оказывает влияние на температуру плавления и кристаллизации исходного полипропилена. Дополнительное введение в базальтопластики углеродных наноматериалов приводит к небольшому увеличению температуры начала кристаллизации. При использовании в качестве сонаполнителя 0,01мас.% частиц графенов также наблюдается небольшой прирост температуры начала плавления, однако температуры, соответствующие

максимальному эндотермическому эффекту плавления, практически одинаковы для всех рассматриваемых композитов. Поэтому можно принять, что наполнение базальтовыми волокнами не приводит к значительному изменению термостойкости полипропилена.

Вместе с тем армирование базальтовыми волокнами приводит к снижению степени кристалличности исходного полипропилена. Этот результат, вероятно, объясняется значительной адгезией (малый угол смачивания) между матрицей и аппретированным базальтовым волокном, что приводит к формированию адсорбционных слоев на границе раздела фаз и прилежащих к ним областей, где полипропилен аморфен. Действительно, если энергия адгезии на границе раздела фаз «матрица – наполнитель» превышает энергию межмолекулярного взаимодействия звеньев полипропилена, которая не велика в расчете на пару составных повторяющихся звеньев (преимущественно дисперсионные силы) и ответственна за формирование кристаллической фазы, то возможно разрушение кристаллических областей и понижение степени кристалличности.

Введение углеродных наноструктур, которые могут выступать в роли зародышей новой фазы [110] при кристаллизации полипропилена, что обсуждалось ранее, приводит к заметному росту степени кристалличности базальтонаполненных композитов на основе полипропилена.

При введении 20мас.% базальтовых волокон в полипропиленовую матрицу несколько возрастает теплостойкость по Вика со 103°C до 105°C. Введение дополнительно 1мас.%углеродных нановолокон или 0,01 мас.% частиц графенов приводит к повышению теплостойкости до 107°C.

Армирование полипропилена базальтовым волокном приводит к снижению его ударной вязкости. Так, при температуре -30°C ударная вязкость таких композитов снижается до 9 – 12 кДж/м², а прочность при разрыве и изгибе несколько увеличивается (таблица 21).

Таблица 21. Физико-механические свойства полипропилена, армированного базальтовыми волокнами, при нормальной и пониженной температуре.

Композиции	Температура 23°C					Температура -30°C				
	$\sigma_{\text{изг}}$, МПа	$\sigma_{\text{раст}}$, МПа	ε , %	E, МПа	A, кДж/м ²	$\sigma_{\text{изг}}$, МПа	$\sigma_{\text{раст}}$, МПа	ε , %	E, МПа	A, кДж/м ²
ПП+20%БВ	57	85	29	190	20	85	92	30	306	11
ПП+20%БВ +0.01 %ЧГ	66	85,5	31	221	23	90	93	30	310	12
ПП+20%БВ + 1% УНВ	67	84,5	31	223	19	93	95	30	320	9

Кроме того, введение нанонаполнителей, особенно ЧГ, повышает прочность при изгибе и особенно модуль при сдвиге композиций при пониженной температуре.

4.3.3. Устойчивость композитов полипропилена, армированного базальтовым волокном, к действию УФ излучения

В данной работе воздействию УФ излучения длиной волны от 290 нм до 320 нм подвергались образцы полипропилена, армированного 20мас.% базальтового волокна с добавками 1мас.% углеродных нановолокон и 0,01мас.% частиц графенов. Через заданные промежутки времени, в течение которых образец облучался ультрафиолетовым излучением, измеряли прочностные показатели при изгибе и разрыве.

Прочность при изгибе полипропилена, армированного 20мас.% базальтового волокна, без введения углеродных наноструктур быстро

снижалась с течением времени под действием ультрафиолетового света (рис. 43).

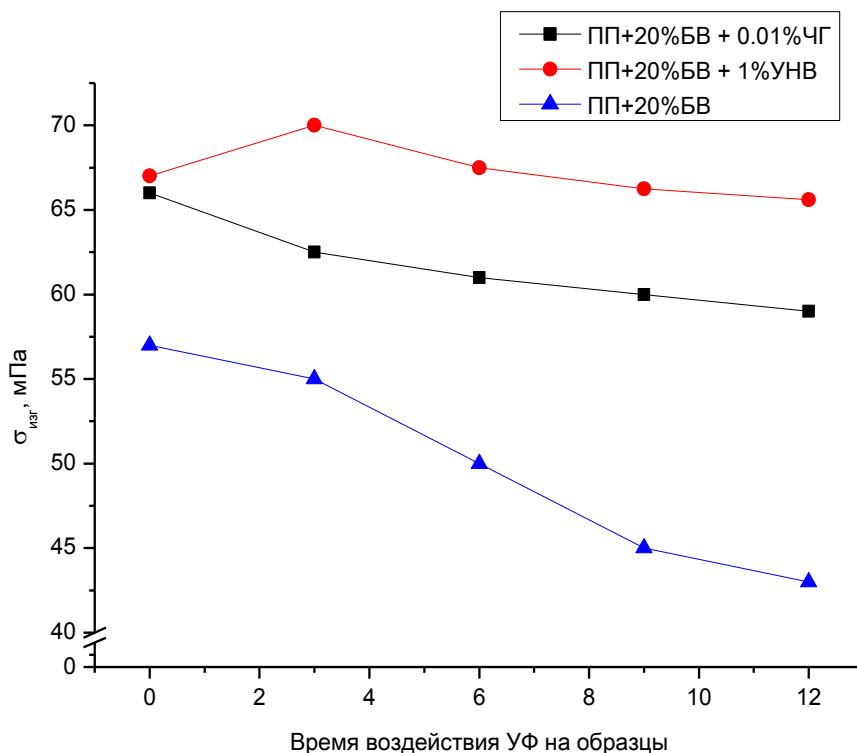


Рис. 43. Зависимость прочности при изгибе композитов на основе полипропилена, армированного 20мас.% базальтового волокна, наполненных 1мас.% углеродных нановолокон и 0,01мас.% частиц графенов

Введение углеродных нановолокон и частиц графенов приводит к увеличению стойкости к действию ультрафиолетового излучения полипропилена, армированного базальтовым волокном. Увеличение стойкости к действию УФ излучения при введении углеродных наноструктур в композит, вероятно, связано с перехватом ими активных радикалов, образующихся при фотодеструкции полипропилена [120], как это обсуждалось ранее.

Разрывная прочность композитов на основе полипропилена, армированного базальтовым волокном, также снижалась при увеличении времени экспозиции образцов в УФ камере (рис. 44).

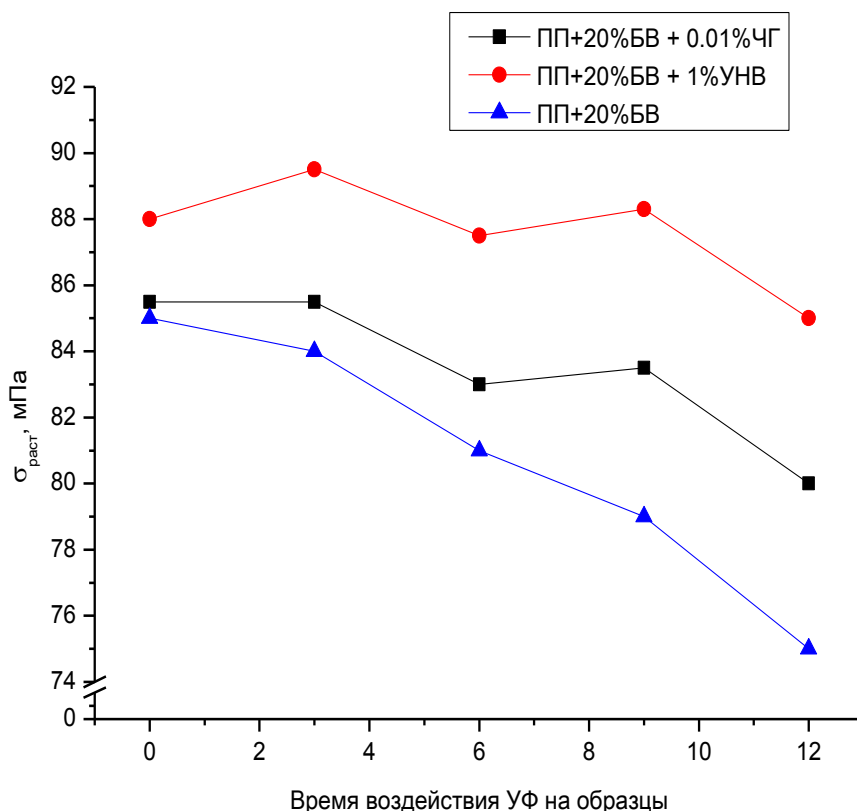


Рис. 44. Зависимость прочности при разрыве композитов на основе полипропилена, армированного 20мас.% базальтового волокна, наполненных 1мас.% углеродных нановолокон и 0,01мас.% частиц графенов.

При этом наименьшее снижение прочности при разрыве под действием ультрафиолетового излучения наблюдалось для образцов, содержащих углеродные нановолокна и частицы графенов.

4.3.4. Реологические свойства расплавов композитов полипропилена на основе базальтового волокна и углеродных нановолокон и частиц графенов

С целью выявления оптимальных режимов переработки композитов на основе полипропилена, армированного базальтовым волокном и наполненного углеродными нановолокнами и частицами графенов, были получены зависимости вязкости расплавов соответствующих образцов от напряжения сдвига при температурах 215, 230 и 245°C.

Зависимости вязкости расплавов армированных базальтовым волокном композитов на основе полипропилена при температуре 215°C приведены на рисунке 45.

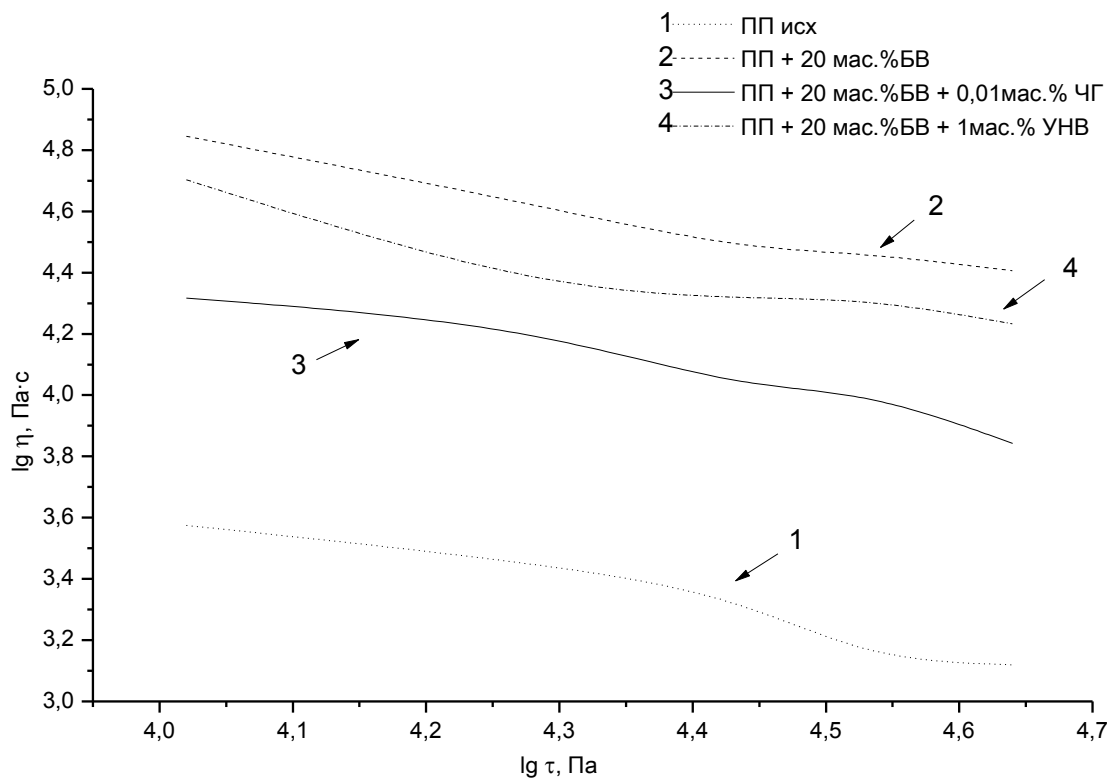


Рис. 45. Зависимости эффективной вязкости композитов на основе полипропилена, армированного 20 мас.% базальтового волокна и наполненных 1% углеродных нановолокон или 0,01 мас.% частиц графенов от напряжения сдвига при температуре 215°C.

Как видно, зависимости эффективной вязкости от напряжения сдвига для расплавов всех образцов при температуре 215°C в исследованном диапазоне напряжений сдвига соответствуют структурной ветви этой зависимости, т.е. при увеличении напряжения сдвига наблюдается деструктурирование расплава. Наименьшей эффективной вязкостью из всех расплавов при любых напряжениях сдвига обладает расплав исходного полипропилена. Армирование полипропилена 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.

Увеличение температуры расплавов закономерно приводит к уменьшению их эффективной вязкости. Зависимости вязкости расплавов армированных базальтовым волокном полипропилена с углеродными

нанонаполнителями и без них при температурах 230°C и 245°C, приведены на рисунках 46 и 47 соответственно.

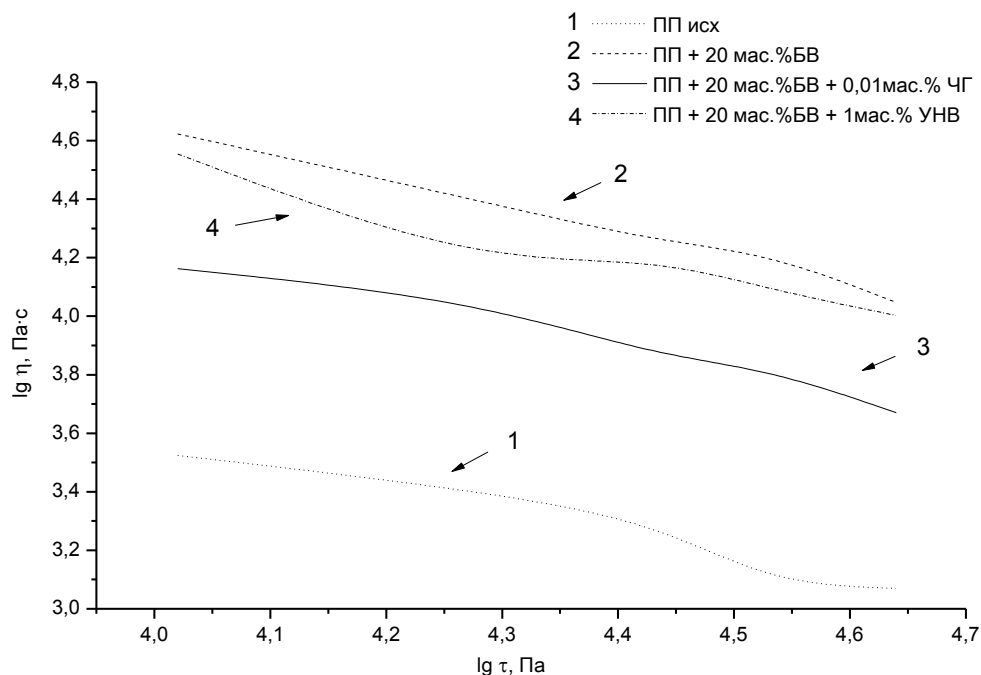


Рис. 46. Зависимости эффективной вязкости композитов на основе полипропилена, армированного 20мас.% базальтового волокна и наполненных 1мас.% углеродных нановолокон или 0,01мас.% частиц графенов от напряжения сдвига при температуре 230⁰С

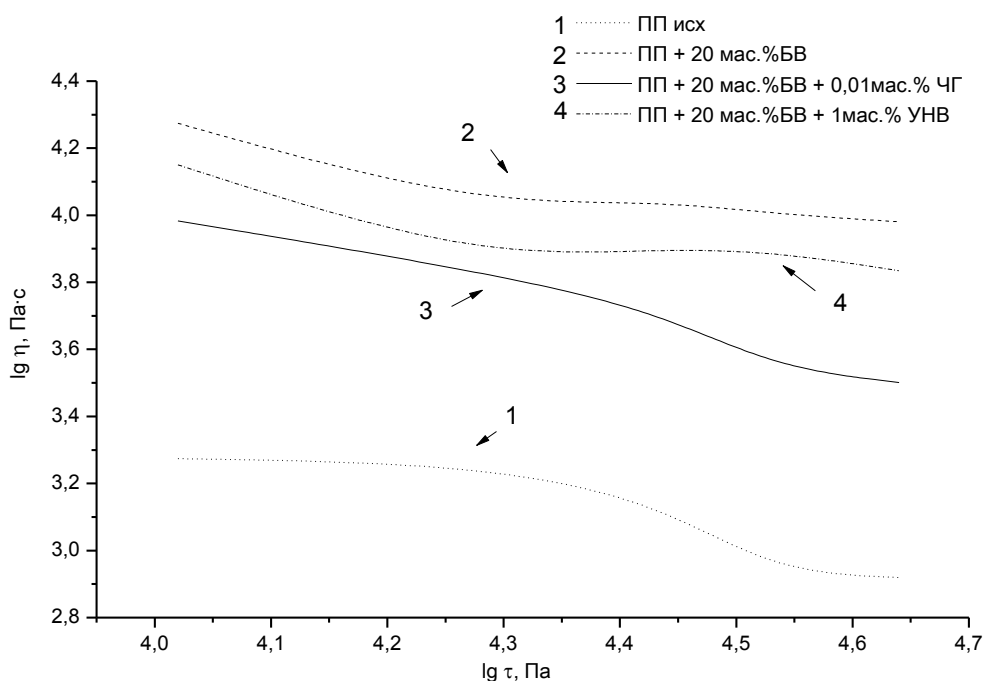


Рис. 47. Зависимости эффективной вязкости композитов на основе полипропилена, армированных 20мас.% базальтового волокна и наполненных 1% углеродных нановолокон или 0,01мас.% частиц графенов от напряжения сдвига при температуре 245⁰С.

Как видно, введение 0,01мас.% частиц графена приводит к наименьшему уменьшению вязкости расплавов армированного базальтовым волокном полипропилена. Напротив, эффективные вязкости образцов наполненного базальтом полипропилена с УНВ и без него отличаются несущественно во всём интервале напряжения сдвига. Увеличение напряжения сдвига приводит к снижению эффективной вязкости расплава композита полипропилена, армированного базальтовым волокном, со всеми введенными нанодобавками.

Полученные зависимости эффективной вязкости расплавов полипропилена, армированных базальтовым волокном, при трех температурах позволили вычислить энергии активации вязкого течения, которые были рассчитаны при одинаковой скорости сдвига -0,2. Вычисленные энергии активации вязкого течения расплавов полипропилена, армированного 20мас.% базальтового волокна и наполненного 1 мас.% углеродных нановолокон или 0,01мас.% частиц графенов, сведены в таблицу 22.

Таблица 22. Энергии активации вязкого течения композитов на основе полипропилена и 20 мас.% базальтового волокна.

Композиция	Энергия активации вязкого течения, кДж/моль
ПП исх	27
ПП + 20 мас.% БВ	80
ПП + 20 мас.% БВ + 1мас.% УНВ	75
ПП + 20 мас.% БВ + 0,01мас.% ЧГ	70

Как видно наименьшая энергия активации вязкого течения наблюдается для исходного полипропилена. Введение базальтового волокна приводит к увеличению энергии активации вязкого течения до 80 кДж/моль. Наполнение армированного базальтовым волокном полипропилена, содержащего 1мас.% углеродных нановолокон приводит к снижению энергии активации вязкого течения на 5 кДж/моль. Тот же эффект наблюдается при введении всего

0,01мас.%частиц графена, которые снижают энергию активации вязкого течения полипропилена, армированного 20мас.%базальтового волокна до 70 кДж/моль. Как отмечалось ранее, такой эффект при введении частиц графена может быть обязан кооперативному перемещению больших по величине ассоциатов в расплаве, которые, вероятно, стабилизируются «сквозными» взаимодействиями «матрица – матрица» через плоские графеновые структуры.

Так как эффективная вязкость расплавов полипропилена, армированного базальтовым волокном, наибольшая из всех расплавов композитов, полученных в настоящей работе, то для осуществления переработки исходных компонентов в изделие необходимо поддержание высоких температур 230 – 245⁰С.

Заключение

Благодаря своей универсальности и низкой стоимости а также относительной безопасности для окружающей среды полиолефины относятся к наиболее широко используемой группе термопластов. Несмотря на то, что они характеризуются высокой конкурентоспособностью по сравнению с большинством типовых конструкционных пластмасс, подобные полимеры всё же обладают довольно плохой адгезией и низкой прочностью. Ключевым методом при производстве композитов на основе полиолефинов является введение добавок, улучшающих совместимость фаз. Основным фактором при получении таких материалов является обеспечение равномерного распределения частиц, в том числе и наноразмерных. Механизм действия добавок, вводимых для улучшения совместимости фаз, основан на физическом взаимодействии или на образовании химических связей на границе раздела, за счёт регулирования которой удаётся получать готовый композит с необходимыми, заранее заданными свойствами. Введение углеродных нанодобавок не всегда даёт положительный результат, очень важно подобрать тип нанонаполнителя с высокой удельной поверхностью и определенной протяженностью графитовых плоскостей. К таким нанонаполнителям, как показано в нашей работе, относится графен, введение которого в полиолефины

позволило существенно повысить физико-механические свойства как исходных полимеров, так и армированных, особенно модуль упругости при сдвиге. Разработанные материалы имеют повышенную морозостойкость, стойкость к УФ излучению, пониженную вязкость и способны перерабатываться при технологических режимах, характерных для исходных полимеров.

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 до 1 мас.%, что сказывается на изменении структурных и физико-механических свойств композитов на основе полипропилена в процессе переработки.

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

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 замедлять образование активных радикалов, образующихся при фотодеструкции полипропилена.

6. Показана влияние совместного наполнения углеродными нанодобавками и армирования базальтовым волокном полипропиленовой

матрицы на увеличение прочности композита при изгибе, повышения модуля упругости при сдвиге и увеличения износостойкости.

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

6. СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Семчиков Ю.Д. Высокомолекулярные соединения. М.: Издательский центр «Академия», 2005. 368 с.
2. Киреев В.В. Высокомолекулярные соединения. М.: Высшая школа, 1992. 512 с.
3. Кулезнев В. Н., Шершнева В.А. Химия и физика полимеров. М. : КолосС, 2007. 367 с.
4. Коршак В.В. Технология пластических масс. М.: Химия, 1985. 560 с.
5. Дж.Л.Уайт, Д.Д. Чой Полиэтилен, полипропилен и другие полиолефины/пер. с англ.яз. под ред.Е.С. Цобкалло-СПб.: Профессия, 2006. 256 с.
6. Власов С.В., Кандырин Л.Б., Кулезнев В.Н. Основы технологии переработки пластмасс. М. : Мир, 2006. 597 с.
7. Иванюков Д.В., Фридман М.Л. Полипропилен (свойства и применение). М.: Химия, 1974. 272 с.
8. Максимов Р.Д., Гайдуков С., Калнинь М., Зицанс Я., Плуме Э // Механика композитных материалов. 2006 . Т.42. №4. С. 503-516.
9. Крыжановский В.К., Кербер М.Л., Бурлов В.В. Производство изделий из полимерных материалов. СПб.: Профессия, 2005. 464 с.
10. Веселовская Е., Северова Н., Дунтов Ф. Сополимеры этилена. М.: Химия, 1983. 224 с.
11. Дюльдина М.В. Технология переработки полипропилена, модифицированного различными добавками: Автореф... дис. канд. техн. наук. 2004. 19с.
12. Ронкин Г.М. Галогенированные этилен - пропиленовые сополимеры // Пластические массы. 2006. №4. С. 11 – 13.
13. Иванчев С. С., Озерин А. Н. Наноструктуры в полимерных системах // Высокомол. соед. Серия Б. 2006. Т.48. №8. С. 1531 – 1544.
14. Иванов С.В. Объекты и методы коллоидной химии в нанохимии // Междунар. Нов. мира пластмасс. 2006. №3. С. 15.

15. Tiejun S., Defeng W., Hualin W., Nai X., Yabin Z. Xuebao H. // J. Chem. Ind. and Eng. 2005. V. 56. № 9. P. 1800 – 1804.
16. Тагер А.А. Физико-химия полимеров. М.: Научный мир, 2007.-573 с.
17. Кербер М.Л., Головкин Г.С., Горбаткина Ю.А Полимерные композиционные материалы (Под ред. Берлина А.А.) СПб.: Профессия, 2008. 560с.
18. Штарке Л. Использование промышленных и бытовых отходов пластмасс. Л.: 1987. 176с.
19. Реутов Ю.И. Материаловедческое обеспечение надежности конструкций и изделий из полимерных строительных материалов // Строит. матер. 1994. №12. С. 7 – 9.
20. Ла Мантиа Ф. Вторичная переработка пластмасс. Л.: Профессия, 2006. 397с.
21. Брагинский В.А. Переработка пластмасс. Справочное пособие. Л.: 1985. 296с.
22. Протасов В.Г. Основные направления исследований в области вторичных полимеров // Пластические массы. 1986. №6. С.6 – 8.
23. Замкнутый цикл производства полимерных материалов // Полимерные материалы, 2005. №2. С. 5 – 7.
24. Панова Л.Г. Наполнители для полимерных композиционных материалов. М.: Химия,1981. 736 с.
25. Липатов Ю.С. Физико-химия наполненных полимеров. М.: Химия. 1977. 304 с.
26. Kato M., Usuki A., Okada A. // J. Appl. Polym. Sci. 1997. V. 66. P. 1781
27. Соломко В.П. Наполненные кристаллизующие полимеры. К.: Наукова думка, 1980. 264 с.
28. Липатов Ю.С. Наполнение. Энциклопедия полимеров. М.: Наука,1974. С. 325 – 332.
29. Кац Г.С. Милевски Д.В. Наполнители для полимерных композиционных материалов. Справочник. М.: Химия,1981. 735с.

30. Кербер М.Л., Буканов А.М., Вольфсон С.И., Горбунова И.Ю., Кандырин Л.Б., Сирота А.Г., Шерышев М.А. Физические и химические процессы при переработке полимеров.- СПб.: Научные основы и технологии, 2013. 320 с.
31. Лосев И.П., Тростянская Е.Б. Химия синтетических полимеров. М.: Химия, 1971. 614 с.
32. Тугов И.И., Кострыкина Г.И. Химия и физика полимеров. М.: Химия, 1989. 432 с.
33. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. М.: Химия, 1988. 464 с.
34. Щукин Е.А., Перцов А.В., Амелина Е.А. Коллоидная химия. М.: Высш. шк., 2004. 445 с.
35. Виноградов Г.А., Малкин А.Я. Реология полимеров. М.: Химия, 1977. 440с.
36. Термопласты конструкционного назначения. Под ред. Е.Б. Тростянской.- М.: Химия, 1975.-240 с.
37. Strakhov I.S., Rodnaya A.I., Mezhuev Ya.O., Korshak Yu.V., Vagramyan T.A. Enhancement of the Strength of a Composite Material Based on ED-20 Epoxy Resin by Reinforcement with a Carbon Fiber Modified by Electrochemical Deposition of Poly(o-phenylenediamine) // Rus. J. Appl. Chem. 2014. V. 87. № 12. P. 1918 – 1922.
38. Fitzer E. Carbon Fibers and Their Composites. New York: Springer, 1985.187с.
39. Strakhov I.S., Gubanov A.A., Korshak, Yu.V., et al., Usp. Khim. Khim. Tekhnol., 2013, vol. 27, no. 7, pp. 18–21.
40. US Patent 3759805 A, Publ. 1973.
41. Микитаев А. К., Козлов Г. В., Зайков Г. Е. Полимерные нанокомпозиты. Многообразие структурных форм и приложений. М.: Наука, 2009. 278 с.
42. Гусева М.А., Структура и физико-механические свойства нанокомпозитов на основе неполярного полимера и слоевого силиката: Автореф... дис.канд. физ.-мат. наук. Москва: ИНХС РАН, 2004. 21 с.
43. Morawiec J., Pawlak A., Slouf M., Galeski A., Piorkowska E. Influence of compatibilizer type, polypropylene molecular weight and blending sequence on

- montmorillonite exfoliation in nanocomposites // *Polimery*. 2004 . V. 49. № 1. P. 52 – 55.
44. Полимерные нанокомпозиты / Под ред. Ю-Винг Май, Жонг-Жен Ю.- Москва: Техносфера, 2011. С. 21-396.
45. Tang Y., Hu Y., Wang S., Gui Z., Chen Z., Fan W. Novel preparation of poly(propylene)-layered silicate nanocomposites // *J. Appl. Polym. Sci.* 2003. V. 89. № 9. P. 2586 – 2588.
46. Антипов Е.М., Баранников А.А., Герасин В.А. и др. Структура и деформационное поведение нанокомпозитов на основе полипропилена и модифицированных глин // *Высокомол. соед. Серия А* .2003 .Т.45. №11. С. 1885 – 1899.
47. Андриевский Р.А, Рагуля А.В. Наноструктурные материалы. М.: Академия, 2005. С. 17 – 20.
48. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнология. М.: Техносфера, 2006. С. 35-50.
49. Song J., Deng J., Song L., Ni Z., Wang B-H. // *J. Daqing Petrol. Inst.* 2004. V. 28. № 6. P. 35 – 38.
50. Galgali G., Ramesh C., Ashish L. A rheological study on the kinetics of hybrid formation in polypropylene nanocomposites // *Macromol.* 2001. V. 34. № 4. P. 852 – 858.
51. Мальцев П.П. Материалы и нанотехнологии. М.:Техносфера, 2006. С. 113 – 116.
52. Manias E., Touny A., Wu L., Strawhecker K., Lu B., Chung T. C. Polypropylene/montmorillonite nanocomposites. Review of the synthetic routes and materials properties // *Chem. Mater.* 2001. V. 13. № 10. P. 3516 – 3523.
53. Wang Y., Chen F-B., Li Y-C., Wu K-C. Melt processing of polypropylene/clay nanocomposites modified with maleated polypropylene compatibilizers // *Composites. Part B.* 2004. V. 35. № 2. P. 111 – 124.
54. Mishra J.K. Preparation, mechanical and rheological properties of a thermoplastic polyolefin (TPO)/organoclay nanocomposite with reference to the effect of maleic

- anhydride modified polypropylene as a compatibilizer // *Polymer*. 2005. V. 46. P. 1995 – 2002.
55. Tang Y., Hu Y., Wang S., Gui Z., Chen Z., Fan W. Preparation of poly(propylene)/clay layered nanocomposites by melt intercalation from pristine montmorillonite (MMT) // *Polym. Adv. Technol.* 2003. V. 14. № 10. P. 733 – 737.
56. Маламатов А.Х., Козлов Г.В., Лигидов М.Х. Влияние размерности пространства формирования структуры на степень упрочнения полимерных нанокомпозигов // *Пластические массы*, 2006. № 7. С. 4 – 7.
57. Ajit R., Kasinath N. Maleated and non-maleated polyethylene–montmorillonite layered silicate blown films: creep, dispersion and crystallinity // *Polymer*. 2005. V. 46. P. 7323–7333.
58. Pozsgay A., Frater T., Papp L., Sjo I., Pukanszky B. Nucleating effect of montmorillonite nanoparticles in polypropylene. // *J. Macromol. Sci. Part B*. 2002. V. 41. № 4 – 6. P. 1249 – 1265.
59. Zhang Y-Q., Lee J-H., Jang H.-J., Nah C-W. Preparing PP/clay nanocomposites using a swelling agent // *Composites. Part B*. 2004. V. 35. № 2. P. 133 – 138.
60. Svoboda P., Zeng C., Wang H., Lee L.J., Tomasko D.L. Morphology and mechanical properties of polypropylene/organoclay nanocomposites // *J. Appl. Polym Sci.* 2002. V. 85. № 7. P. 1562 – 1570.
61. Герасин В.А., Зубова Т.А., Бахов Ф.Н. Структура нанокомпозигов. Полимер, полученный смешением в расплаве // *Инж-физ. журнал*, 2007. № 1-2. С.90-105.
62. Ellis T. S., D'Angelo J.S. Thermal and mechanical properties of a polypropylene nanocomposite // *J. Appl. Polym. Sci.* 2003. V. 90. № 6. P. 1639 – 1647.
63. Композиты на основе полиолефинов / Под ред. Д. Нвабунмы, Т. Кю. Пер. с англ..-СПб.: НОТ, 2014. С 21-347.
64. Котельникова Н.Е., Лысенко Е.Л. Целлюлоза, как нанореактор для получения наночастиц никеля. // *Высокомол. соед. Серия А*. 2008. Т. 50. №1. С. 28.

65. He J-D., Cheung M.K., Yang M-S., Qi Z. Thermal stability and crystallization kinetics of isotactic polypropylene/ organomontmorillonite nanocomposites // J. Appl. Polym. Sci. 2003. V. 89. № 12. P. 3404 – 3415.
66. Wang W., Fu M., Qu B. Mechanical properties and structural characteristics of PP/PP-g-SBR nanocomposites prepared by dynamical photografting. // Polym. Adv. Technol. 2004. V.15. № 8. P. 467 – 471.
67. Avella M, Cosco S., Di Lorenzo M. L., Di Pace E., Errico M. E. Influence of CaCO₃ nanoparticles shape on thermal and crystallization behavior of isotactic polypropylene based nanocomposites. // J. Therm. Anal. and Calorim. 2005. V. 80. № 1. P. 131 – 136.
68. Бирюков А.В., Артеменко С.Е., Бирюков В.П. Формализация задачи оптимального управления механическими характеристиками полипропиленовой нити // Химические волокна, 2003. № 4. С. 58-61.
69. Clingerman M. L. Development and Modeling of Electrically Conductive Composite Materials / Ph.D. dissertation in Chemical Engineering, Michigan Technological University, 2001.P.153.
70. Drubetski M., Siegmann A., Narkis M. Electrical properties of hybrid carbon black/carbon fiber polypropylene composites // J. Mat. Sci. 2007. № 42. P. 1-8.
71. Hernandez-Sanchez F., Herrera-Franco P. J. Electrical and thermal properties of recycled polypropylene-carbon black composites // Polym. Bull. 2001. № 45. P. 509.
72. Koszkuł J. The investigation of some physical properties of carbon black/polypropylene composites // J. Polym. Eng. 1998. № 18. P. 249.
73. Horrocks A.R., Mwila J., MirafTAB M. The influence of carbon black on properties of orientated polypropylene: Part I Tensile and physical properties // J. Mater. Sci. 1999. V. 17. P. 4333.
74. Баланев А.С. Физико-механические свойства полипропиленовых пленочных нитей с углеродными наполнителями: Автореф...дис. канд.техн.наук. СПб: СПбГУТД, 2010.-19 с.
75. Chrissafis K. et al Characterization and thermal degradation mechanism of

- isotactic polypropylene/carbon black nanocomposites // *Thermochim. Acta.* 2007. V. 465. P. 6 – 17.
76. Москалюк О.А. Разработка и исследование свойств композитных полипропиленовых волокон с углеродными нанонаполнителями: Автореф...дис. канд.техн.наук. СПб: СПбГУТД, 2012.-20 с.
77. Пул Ч., Оуэнс Ф. Нанотехнологии. М.: Техносфера, 2005. 336 с.
78. Козлов Г.В., Яновский Ю. Г., Липатов Ю.С. Фрактальный анализ структуры и свойств межфазных слоев в дисперсно-наполненных полимерных композитах // *Механика композиционных материалов и конструкций.* 2002. Т. 8. № 1. С. 111–149.
79. Маламатов А.Х., Козлов Г.В., Антипов Е.М., Микитаев М.А. Механизм формирования межфазных слоев в полимерных нанокомпозитах // *Перспектив. материалы.* 2006. № 5. С. 54–58.
80. Козлов Г.В., Буря А.И., Липатов Ю.С. // *Док. нац. акад. наук Укр.*, 2008, №1. С. 132 – 136.
81. Avnir D., Farin D., Pfeifer P. Molecular fractal surfaces // *Nature.* 1984. V. 308. № 5959. P. 261 – 263.
82. Раков, Э.Г. Пиролитический синтез углеродных нанотрубок и нановолокон // *Рос. Хим. Ж.* 2004. Т. XLVIII. №5. С. 12 – 20.
83. Ким С. От углеродных волокон к нанотрубкам // *The Chemical Journal.* 2009. №10. С. 60 – 65.
84. Oberlin A., Endo M., Koyama T. High resolution electron microscope observations of graphitized carbon fibers // *Carbon.* 1976. № 14. P. 133.
85. Frank et al. Carbon Nanotube Quantum Resistors // *Science.* 1998. № 280. P. 1744 – 1746.
86. Melechko A.V. et al. First Citation first citation in article. Vertically aligned carbon nanofibers and related structures: Controlled synthesis and directed assembly // *J. Appl. Phys.* 2005. V. 97. № 4. P. 15 – 39.

87. Klein K.L., Melechko A.V., McKnight T.E., Retterer S.T. et al. Surface characterization and functionalization of carbon nanofibers // *J. Appl. Phys.* 2008. V. 103.
88. Tibbetts G.G. Lengths of Carbon Fibers Grown from Iron Catalyst Particles in Natural // *J. Cryst. Growth.* 1985. № 73. P. 431.
89. Раков Э.Г. Нанотрубки и фуллерены. М.: Университетская книга, ЛОГОС, 2006. 235с.
90. Tibbetts G.G., Beetz Jr. C.P. Mechanical properties of vapour-grown carbon fibres // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 1987. V.20. P. 292 – 297.
91. Ковальчук А. А., Щеголихин А. Н., Дубникова И. Л. Нанокompозиты полипропилен/многостенные углеродные нанотрубки: получение методом полимеризации *in situ* и свойства.// *Пластические массы*, 2008. №5. С.27 – 30.
92. Лысенко А.А. Углеродные нанотрубки - свойства и применение: учеб. пособие к самостоятельной работе студентов специальности №280200. СПб. : СПбГУТД, 2005. 25с.
93. Potschke P. et al. Melt mixing of polycarbonate with multiwalled carbon nanotubes: microscopic studies on the state of dispersion // *Eur. Polym. J.* 2004. № 40. P. 137 – 148.
94. Katada A., Buys Y. Resistivity control in the semiconductive region for carbon black-filled polymer composites // *Coll. Polym. Sci.* 2005. № 283. P.367 – 374.
95. Breuer O. Big returns from small fibres: a review of polymer / carbon nanotubes composites // *Polym. comp.* 2004. V. 25. № 6. P. 630 – 645.
96. Spitalskya Z., Tasisb D., Papagelisb K., Galiotis C. Carbon nanotube-polymer composites: Chemistry, processing, mechanical and electrical properties // *Prog. Polym. Sci.* 2010. № 35. P. 357 – 401.
97. Feng W. Well-aligned polyaniline/carbon nanotube composite films grown by *in-situ* aniline polymerization // *Carbon.* 2003. № 41. P. 1551 – 1557.
98. Pabin-Szafko B., Wisniewska E. Carbon nanotubes and fullerene in solution polymerization of acrylonitrile // *Carbon nanotube (CNT) - polymer composites international conference, Germany, 2005.*

99. Soo-Jin Park, Min-Kang Seo, Jae-Rock Lee. A study on plasma treated carbon nanotubes-reinforced polypropylene matrix composites // Carbon Conference, Brown University, Providence, RI, 2004.
100. Peijs T., et al T. Effect of melting and crystallization on the conductive network in conductive polymer composites // Polymer. 2009. V. 50. P. 3747 – 3754.
101. Zhen Z., Shifeng W., Yong Z., Yinxi Z. Effect of different carbon fillers on the properties of PP composites: Comparison of carbon black with multiwalled carbon nanotubes // J.Appl. Polym. Sci. 2006. V.102. № 5. P. 4823 – 4830.
102. Micusik M. et al. A comparative study on the electrical and mechanical behaviour of multi-walled carbon nanotube composites prepared by diluting a masterbatch with various types of polypropylenes //Journal of Applied Polymer Science. 2009. V. 113. P. 2536 – 2551.
103. Kotsilkova R., Ivanov E., Krusteva E., Silvestre C, Cimmino S., Duraccio D. Isotactic polypropylene composites reinforced with multiwall carbon nanotubes, part 2: thermal and mechanical properties related to the structure // J. Appl. Polym. S. 2010. V. 115. № 6. P. 3576 – 3585.
104. Valentini L, Biagiotti J, Kenny JM, LopezManchado MA. Physical and Mechanical Behavior of Single-Walled Carbon Nanotube/ Polypropylene/ Ethylene-Propylene-Diene Rubber Nanocomposites // J. Appl. Polym. Sci. 2003. V. 89. P.2657 – 2663.
105. Li C, Chou T.W. Multiscale modeling of compressive behavior of carbon nanotube/polymer // Polymer Composites. Composites Science and Technology. 2006. V. 66. P. 2409 – 2414.
106. Hemmati M., et al. Rheological and mechanical characterization of multiwalled carbon nanotubes/polypropylene nanocomposites // J. Macromol. Sci. Part B: Phys. 2008. V. 47. P. 1176 – 1187.
107. Finegan I.C., Tibbetts G.G. Surface treatments for improving the mechanical properties of carbon nanofiber/thermoplastic composites // J. Mat. Sci. 2003. V. 38. P. 3485 – 3490.

108. Gordeyev S.A. et al. Transport properties of polymer-vapour grown carbon fibre composites // *Physica. Part B.* 2000. № 279. P. 33 – 36.
109. Hine P., Broome V., Ward I. The incorporation of carbon nanofibers to enhance the properties of reinforced, single polymer composites // *Polymer.* 2005. V. 46. P. 10936 – 10944.
110. Leelapornpisit W., Ton-That M-T. Effect of carbon nanotubes on the crystallization and properties of polypropylene // *J. Polym. Sci. Part B.* 2005. V. 43. № 18. P. 2445 – 2453.
111. Suprakas Sinha Ray Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing // *Prog. Polym. Sci.* 2003. V. 28. P.1539 – 1641.
112. С.В. Мищенко, Ткачев А.Г. Углеродные наноматериалы. Производство, свойства, применение. М.: Машиностроение, 2008. 320 с.
113. Чуков Н. А., Молоканов Г. О., Джангуразов Б. Ж., Данилова-Волковская Г. М., Хаширова С. Ю., Микитаев А. К. Исследование механических свойств нанокompозитов полипропилен/многослойные углеродные нановолокна. Наноструктуры в полимерах и полимерные нанокompозиты: Материалы 2 Международной научно-практической конференции, Нальчик. КБГУ. 2009, С. 147-150.
114. Шитов Д.Ю., Кравченко Т.П., Осипчик В.С., Раков Э.Г. Композитные материалы на основе полипропилена с углеродными нанопополнителями // *Пластические массы*, № 2, 2013. С. 29-33.
115. 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*, № 1-2, 2014. С. 10-18.
116. Осама Абдулькарим Аль Хело Материалы на основе полипропилена с регулируемыми свойствами. Диссертация. канд. техн. наук. Москва: РХТУ, 2009. 155с.
117. Володин А.А. Углеродные нановолокна и нанотрубки: каталитический синтез, строение, свойства. Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук. Черноголовка, 2006. 22с.

118. Chatterjee Arobindo, Deopura B. L. Thermal stability of polypropylene/carbon nanofiber composite. *J. Appl. Polym. Sci.*. 2006. 100, N 5, с. 3574-3578.
119. Кочнев А.М. Термический анализ полимеров. Казань: издательство КГТУ, 2007, 37 с.
120. Эмануэль Н.М., Кнорре Д.Г. Курс химической кинетики. М.: Высш. шк., 1984, 463 с.
121. Смит В., Бочков А., Кейпл А.: Органическая химия. Наука и искусство. М: Мир, 2001, 573с.
122. Сильверстейн Р. Басслер Г. Моррил Т. Спектрометрическая идентификация органических соединений. М.: Мир, 1977, 592с.
123. Браун Д., Флloyd А., Сейнзбери М. Спектроскопия органических веществ. М.: Мир, 1992, 305с.
124. Салина З.И. Модификация полипропилена в процессе переработки: дис. канд. техн. наук. Москва: МХТИ, 1970. 126с.
125. Лабораторные работы по реологии полимеров. М.: Химия, МХТИ им. Д.И.Менделеева, 1983. 43 с.
126. Новиченок Л.Н., Шульман З.П. Теплофизические свойства полимеров. Минск : Наука и техника, 1971. 120 с.
127. Айбиндер С.Б., Андреева Н.Г. Влияние наполнителей на теплофизические, механические и антифрикционные свойства полимеров // Изв. АН Лат. ССР. Сер. физ. и техн. наук. 1983. № 5. С. 3–18.
128. С.В. Резник, О.В. Денисов, В.А. Нелюб и др. Исследования теплопроводности углепластиков в широком диапазоне эксплуатационных температур с использованием элементов натуральных конструкций // Все материалы. Энцикл. справ. 2012. № 3. С. 2–6.
129. Измерительно – вычислительная система для регистрации температурных зависимостей теплопроводности и теплоемкости материалов / Майникова Н.Ф., Муромцев Ю.Л., Ляшков В.И., Балашов С.В. // Заводская лаборатория , 2001.Т 67, №8, С. 35 – 37.

130. Перепелкин К.А. Армирующие волокна и волокнистые полимерные композиты. СПб.: НОТ, 2009. 386 с

6. ПРИЛОЖЕНИЕ

«УТВЕРЖДАЮ»

Проректор по научной и
инновационной деятельности
РХТУ им. Д.И. Менделеева, проф.
Панфилов В.И.



« УТВЕРЖДАЮ»

Директор ООО НПП «Полипласт»
Назаров П.А.



Назаров

АКТ

об испытании композиционных материалов на основе
модифицированных наполненных полиолефинов

Настоящий акт составлен в том, что на предприятии ООО НПП «Полипласт» проведены работы по испытанию деталей на основе модифицированного полипропилена с добавками графена и базальтовых волокон, а также деталей на основе модифицированного полиэтилена с добавками органобентонита, рецептура которых разработана на кафедре технологии переработки пластмасс РХТУ им. Д.И. Менделеева (зав. кафедрой, проф. Осипчик В.С., аспирант Шитов Д.Ю., в.н.с. Кравченко Т.П.).

Разработанные материалы из модифицированного полипропилена отличались повышенными деформационно-прочностными характеристиками и устойчивостью к высоким температурам, а также необходимыми реологическими и фрикционными свойствами.

Разработанные материалы из модифицированного полиэтилена обладают необходимыми прочностными характеристиками и величиной усадки, не превышающей допустимого значения.

Предложены оптимальные технологические параметры процесса переработки композиционного материала в изделия с учетом их влияния на эксплуатационные характеристики деталей: «Стакан», «Пробка», «Маховик», используемых для технических целей. Получение изделий из наномодифицированного полимерного композиционного материала позволило интенсифицировать процесс переработки.

Разработанные материалы могут быть рекомендованы для применения в различных областях техники в качестве конструкционных материалов.

Исполнитель:

«23» апреля 2015 г.

Инженер-технолог
Буркина И.Ф. *Трун*

Осипчик В.С.