

Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева

На правах рукописи

Ней Зо Лин

**Технологические и эксплуатационные
свойства наномодифицированного
полиэтилена**

05.17.06 – Технология и переработка полимеров и композитов

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук, профессор
В.С.Осипчик

Москва – 2017

ОГЛАВЛЕНИЕ		
1.	Введение.....	5
2.	Литературный обзор.....	7
2.1.	Полиэтилен. Получение, некоторые свойства и применение...	7
2.2.	Структура и свойства полиэтилена.....	10
2.3.	Релаксационные свойства полимерных материалов.....	16
2.4.	Трещинообразование в полимерах и композитах.....	18
2.5.	Влияние введения наполнителей на свойства полиэтилена.....	20
2.6.	Структура и свойства нанонаполнителей.....	22
2.6.1.	Углеродные нанотрубки и нановолокна.....	22
2.6.2.	Фуллерен.....	25
2.6.3.	Сажа.....	27
2.7.	Нанокompозиты на основе полиэтилена.....	28
2.8.	Полимерные материалы, армированные базальтовыми и углеродными волокнами и тканями.....	35
2.9.	Применение нанокompозиционных материалов.....	38
3.	Объекты и методы исследования.....	41
3.1.	Характеристика исходных веществ и материалов.....	41
3.1.1.	Полиэтилен высокой плотности.....	41
3.1.2.	Углеродные нанотрубки.....	42
3.1.3.	Углеродные нановолокна.....	43
3.1.4.	Сажа.....	43
3.1.5.	Фуллерен.....	44
3.1.6.	Модификатор.....	45
3.1.7.	Ткани для армирования полиэтилена.....	46
3.2.	Методы приготовления композиций и изготовление стандартных образцов	46
3.3.	Методы испытаний и измерений.....	49
3.3.1.	Определение показателя текучести расплава.....	49

3.3.2.	Определение прочности образцов при деформации на изгиб.....	50
3.3.3.	Определение ударной вязкости образцов по Шарпи.....	50
3.3.4.	Определение прочностных показателей композиций полиэтилена при низких температурах.....	50
3.3.5.	Определение прочностных характеристик композиционных материалов при разрыве.....	51
3.3.6.	Изучение устойчивости полимерных композитов к действию УФ излучения.....	51
3.3.7.	Определение термической устойчивости образцов методом ТГА.....	52
3.3.8.	Исследование структуры образцов полимерных композиционных материалов.....	52
3.3.9.	Реологические исследования и определение энергии активации вязкого течения композиций на основе полиолефинов.....	53
3.3.10.	Определение теплостойкости образцов по Вика.....	54
3.3.11.	Определение коэффициента линейного термического расширения композиционных материалов.....	54
3.3.12.	Исследование строения композиционных материалов методом ИК спектроскопии.....	55
3.3.13.	Изготовление армированных тканями композиций методом прессования.....	55
3.3.14.	Определение прочности и деформации при растяжении.....	55
3.3.15.	Термомеханический анализ.....	56
3.3.16.	Испытания на сжатие и релаксацию напряжения.....	58
3.3.16.1.	Испытания на сжатие.....	59
3.3.16.2.	Испытания на релаксацию напряжения.....	60
3.3.17.	Определение плотности и степени кристалличности.....	60
3.3.18.	Дифференциальная сканирующая калориметрия.....	62

3.3.19.	Изучение стойкости армированных материалов к растрескиванию под действием окружающей среды.....	62
3.3.20.	Определение стойкости полиэтилена к растрескиванию под напряжением.....	63
3.3.21.	Рентгенофазовый анализ	64
4.	Результаты и их обсуждение.....	65
4.1.	Реологические свойства композитов на основе ПЭВП и нанодобавок.....	65
4.2.	Физико-механические свойства композиционных материалов на основе ПЭВП и нанодобавок.....	77
4.3.	Изучение физико-механических характеристик композитов на основе ПЭВП при низких температурах и при воздействии УФ излучения.....	93
4.3.1.	Влияние нанодобавок на физико-механические характеристики композитов при низких температурах.....	93
4.3.2.	Изменение свойств нанокompозитов на основе ПЭВП при воздействии УФ облучения.....	95
4.4.	Термические характеристики композитов на основе ПЭВП.....	101
4.5.	Исследование механических и релаксационных свойств нанокompозиционных материалов.....	116
4.6.	Разработка армированных материалов на основе нанонаполненного ПЭВП и тканей.....	130
5.	Выводы.....	141
6.	Список литературы.....	142
7.	Приложение.....	162

1. Введение

Важнейшим направлением развития промышленности пластических масс является улучшение качества изделий из полимерных материалов. Особую актуальность приобретает создание материалов с заданными свойствами на основе полимеров, которые выпускаются в широком масштабе. В то же время быстрый рост производства и применения пластмасс требует интенсификации существующих методов переработки полимеров в изделия. Полимерные материалы занимают все большую долю в объеме производства многих стран, т.к. они просты в переработке, имеют более низкую стоимость, чем, например, сталь, цветные металлы, керамика. Введение в полимеры наполнителей приводит к получению новых композиционных материалов (КМ) с улучшенными технологическими и эксплуатационными характеристиками.

Хотя традиционно особое внимание уделяют влиянию наполнителей на механическую прочность полимеров (что привело к распространенному их делению на усиливающие или армирующие и неусиливающие или инертные), наполнители способны оказывать влияние на многие другие свойства, обуславливающие высокую эффективность их использования: понижение текучести и снижение объемных термических или химических усадок, улучшение формуемости и формоустойчивости, понижение горючести и др. [1].

Полиэтилен высокой плотности (низкого давления), являясь одним из основных материалов для изготовления трубопроводов, занимает одно из ведущих мест среди термопластов по разнообразию получаемых на его основе материалов различного назначения. Однако уровень прочностных свойств выпускаемых трубных марок полиэтиленов Российского и зарубежного производства недостаточен для применения в различных климатических зонах.

Многообразие добавок функционального назначения, нанодисперсных наполнителей, способных даже при небольших степенях наполнения кардинально изменить эксплуатационные характеристики полимеров, армирующие наполнители создают предпосылки для создания высокоэффективных композиционных материалов, способных

эксплуатироваться в экстремальных климатических условиях России и многих стран, для которых характерны большие перепады температур как в течение года, так и в пределах суток[2].

Особый интерес представляет изучение наноуполннителей, в том числе и на основе углерода, которые при введении в полимерную матрицу в сравнительно небольшом количестве заметно улучшают физико-механические, теплофизические и другие свойства полимерных материалов.

Применение углеродных наноструктурирующих систем как наполнителей для полимеров является инновационным шагом в направлении создания материалов нового поколения с улучшенными эксплуатационными характеристиками.

Данная работа посвящена исследованию закономерностей формирования структуры композиционных материалов на основе полиэтилена низкого давления и влиянию ее на реологические, физико-механические, теплофизические и другие свойства.

Целью данной работы является разработка нанокомпозиционных материалов на основе полиэтилена низкого давления (высокой плотности-ПЭВП) с принципиальным улучшением комплекса свойств при невысоких степенях наполнения наноструктурирующими системами.

2. Литературный обзор

2.1. Полиэтилен. Получение, некоторые свойства и применение

Полиэтилен $[-\text{CH}_2-\text{CH}_2-]_n$ — полимер олефинового ряда — этилена, с линейным строением и некоторым количеством боковых ответвлений. Молекулярная масса его в зависимости от способа полимеризации доходит до нескольких миллионов [3,4]. Сырьем для производства полиэтилена (ПЭ) является этилен, выделяемый из газовых смесей, получаемых при пиролизе и крекинге нефтепродуктов, попутных и природных газов. Типы полиэтиленов различны по степени разветвленности: на 1000 углеродных атомов в полиэтилене низкого давления (ПЭНД) — 4-6, в полиэтилене среднего давления (ПЭСД) — 3-4, в полиэтилене высокого давления (ПЭВД) — более 15 боковых ответвлений (метильные, бутильные и этильные группы). Различное содержание метильных групп объясняет разницу в плотности и степени кристалличности полимера: полиэтилен высокого давления имеет степень кристалличности 55-65%, среднего давления - 66-73%, а низкого давления 74-95% [5,6].

В настоящее время в промышленности полиэтилен получают радикальной полимеризацией этилена при высоком давлении 150-350 МПа и температуре 200-300°C в конденсированной газовой фазе в присутствии кислорода и ионной полимеризацией при низком или среднем давлении (0,2-3 МПа) и температуре около 80°C в среде органического растворителя с использованием металлоорганических катализаторов или металлов переменной валентности.

Полиэтилену присущи хорошие электроизоляционные свойства, сохраняющиеся в широком диапазоне частот, влагостойкость, инертность по отношению к агрессивным химическим средам, хорошие механические показатели (значительная разрывная прочность и высокая эластичность, сохраняющаяся при весьма низких температурах) и хорошие технологические данные. Конкретные показатели зависят от способа получения полиэтилена и

могут колебаться в ту или другую сторону в зависимости от молекулярного веса.

В таблице 2.1.1. приведены химический состав и основные физико-механические свойства ПЭВП.

Таблица 2.1.1.

Химический состав и основные физико-механические свойства ПЭВП

Показатели	Значения
Количество связей С=С на 1000 углеродных атомов основной цепи	0,4-0,8
Степень кристалличности, %	до 90
Молекулярная масса	до 500000
Плотность, кг/м ³	950...960
Температура плавления, С	124...132
Интервал рабочих температур, С	-70...75
Водопоглощение за 30 суток при 20 ⁰ С, %	менее 0,1
Прочность при растяжении, МПа	18...54
Относительное удлинение при разрыве, %	до 800
Диэлектрическая проницаемость при 1 МГц	2,2...2,4
Тангенс угла диэлектрических потерь при 1 МГц	(2...4)·10 ⁻⁴
Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом·м	10 ¹⁵
Электрическая прочность (толщина образца 1мм), МВ/м	45...55

Полиэтилен обладает высокой химической стойкостью к кислотам и щелочам. Степень кристалличности полиэтилена зависит от разветвленности полимера, которая определяется содержанием СН₃-групп на 100 атомов углерода. Полиэтилен, полученный при низком давлении, имеет большую степень кристалличности (75-90%), чем полиэтилен, полученный при высоком давлении (50-60%). Кристалличность в свою очередь влияет на плотность полиэтилена. Чем выше степень кристалличности, тем больше плотность полиэтилена.

Полиэтилен высокой плотности обладает более высокой нагревостойкостью, механической прочностью, стойкостью к действию органических растворителей и кислот, а также меньшей газопроницаемостью, чем полиэтилен низкой плотности. Однако, он труднее перерабатывается в изделия и менее эластичен. Температура его переработки примерно на 30⁰С

выше, чем у полиэтилена низкой плотности. Диэлектрические свойства отличаются незначительно и мало изменяются при действии высоких частот и влаги.

Полиэтилены — твёрдые материалы, белые в толстом слое, бесцветные и прозрачные в тонком. Низкая температура стеклования аморфной фазы в полиэтилене (около -80°C) обуславливает его значительную морозостойкость. Полиэтилен при обычной температуре стоек к действию воды, минеральных кислот, растворов щелочей и многих растворителей. При повышенной температуре он растворяется в ароматических и хлорированных углеводородах. Недостатком полиолефинов является их способность к окислению. Длительное нагревание на воздухе и действие солнечных лучей приводят к ухудшению их свойств за счёт термоокислительной деструкции. Для улучшения стабильности свойств полиолефинов в них вводят термо- и светостабилизаторы.

Защитным действием против светового старения обладает сажа, вводимая в полиэтилен в количестве до 2 мас. %. Она экранирует ультрафиолетовые лучи и адсорбирует первоначальные продукты окисления. Полиэтилен, стабилизированный сажей, имеет пониженные электроизоляционные характеристики и предназначен для наложения наружных кабельных оболочек[7].

В соответствии с ГОСТ 16338-85 ПЭВП имеет температурный интервал плавления от $125-132^{\circ}\text{C}$. Однако, существуют и другие источники [8], в которых описана более высокая температура плавления, например, от 130 до 137°C . Это можно объяснить разнообразием марок полиэтилена низкого давления. Марки ПЭ класса ПЭ-100 плавятся при более высоких температурах, чем полиэтилен класса ПЭ-80, который плавится, начиная от 120°C .

ПЭ-100 является наиболее усовершенствованным термопластом по сравнению с ПЭ класса 63 и 80: он более устойчив к внешним воздействиям, например, таким, как скачки температуры.

Полиэтилен - это термопластичный полимер, поэтому его физические свойства меняются с изменением температуры. Теплофизические свойства полиэтилена обычно определяют при нормальных условиях (23⁰С) из-за того, что абсолютные значения могут меняться с изменением температуры [9].

Полимерные материалы имеют относительно высокие значения КЛТР, но эти значения сильно различаются. Мнение об истинном значении КЛТР для полиэтилена неоднозначно, существует несколько вариантов, приведённых в различных источниках.

2.2. Структура и свойства полиэтилена

Полиэтилен — термопластичный полимер с относительно невысокой твердостью, не имеющий запаха и вкуса. Различные методы исследования (микроскопический, рентгено- и электронографический и др.) показывают, что полиэтилен обладает кристаллической структурой, аналогичной структуре нормальных парафинов. Степень кристалличности полимера, получаемого полимеризацией этилена, не достигает 100%: наряду с кристаллической фазой всегда содержится аморфная. Соотношение этих фаз зависит от способа получения полимера и температуры. Подобно высокоплавким воскам и парафинам он медленно загорается и горит слабым пламенем без копоти. В отсутствие кислорода полиэтилен устойчив до 290° С. В пределах 290 — 350° С он разлагается на низкомолекулярные полимеры типа восков, а выше 350° С продуктами разложения являются низкомолекулярные жидкие вещества и газообразные соединения — бутилен, водород, окись углерода, двуокись углерода, этилен, этан и др.

Молекула полиэтилена представляет собой длинную цепь метиленовых групп, содержащую некоторое количество боковых групп. Чем больше боковых групп в цепочке полимера и чем они длиннее (полимер имеет разветвленную структуру), тем ниже степень кристалличности. Обычно в полиэтилене низкой плотности одна метильная группа приходится на 30 атомов углерода, однако можно получить полимеры, содержащие одну метильную группу как на 10 атомов углерода, так и на 1000 и более атомов углерода. Исследования

показывают, что метильные группы чаще всего находятся на концах боковых цепей, состоящих, по крайней мере, из четырех атомов углерода.

Недостаточно упорядоченные участки полимерных молекул составляют аморфные области. Тот факт, что величина аморфных областей возрастает пропорционально степени разветвленности молекулы, позволяет сделать вывод, что в аморфные области входят части разветвленных молекул.

В расплавленном состоянии полиэтилен находится в аморфном состоянии. Независимо от скорости охлаждения расплава полиэтилен не получен полностью в аморфном состоянии даже при моментальном охлаждении тонких пленок жидким воздухом. Быструю кристаллизацию полиэтилена можно объяснить небольшой длиной элементарных звеньев ($2,53 \text{ \AA}$), соответствующей одному зигзагу углеродной цепи, высокой симметрией молекул и их расположением в виде пачки. Пачки намного длиннее макромолекул и состоят из многих рядов цепей. Кристаллизация начинается в пачках и проходит последовательно либо через образование «лент», «лепестков» и правильных кристаллов, либо через возникновение «лент», «лепестков» и сферолитных структур.

Скорость охлаждения расплава полиэтилена определяет размеры кристаллических участков и степень кристалличности. Быстрое охлаждение (закалка) приводит к снижению процента кристаллической фазы и увеличению размеров кристаллических участков [10].

Кристаллические участки в полиэтилене имеют длину до нескольких сот ангстрем и соответствуют не целой молекуле, а небольшой части ее, так что одна полимерная молекула (длина ее достигает 1000 \AA) может проходить через несколько кристаллических областей [11].

ПЭ обладает целым комплексом ценных свойств: высокими диэлектрическими характеристиками, сохраняющимися в широком интервале температур, химической стойкостью, значительной теплоёмкостью и морозостойкостью, прочностью, небольшой плотностью. Однако нередко те особенности структуры, которые обуславливают эти ценные свойства,

оказываются одновременно причиной, препятствующей тому или иному специфическому применению материала. Высокая кристалличность и совершенство кристаллических образований линейных видов ПЭ обуславливают их значительную прочность и теплостойкость, но одновременно ограничивают, например, их эластичность и стойкость к растрескиванию под влиянием длительных нагрузок и других факторов [12].

Структурная особенность ПЭВП состоит в линейности его молекулярной организации. Поэтому содержание кристаллической фазы в ПЭВП достигает 80%, он имеет развитую морфологию (пачки, фибриллы, ламели, сферолиты). ПЭВП относится к кристаллизующимся полимерам. Благодаря большей, чем в аморфной фазе плотности упаковки макромолекул, в кристаллитах повышается и физическая плотность ПЭВП, достигающая 970 кг/м^3 . Соответственно изменяются и характеристики: существенно возрастают деформационно-прочностные свойства, по значениям которых ПЭВП приближается к конструкционным пластмассам, увеличиваются температура размягчения и температура кристаллизации и плавления, растет модуль упругости и твердость [13].

ПЭВП содержит только С-С и С-Н связи и не поглощает свет с длиной волн более 190 нм. Полиолефины могут использоваться только после добавления определенных количеств УФ стабилизаторов. ПЭВП без стабилизаторов разлагается настолько быстро, что продолжительность его использования может быть менее чем несколько лет. Это происходит потому, что полиолефины имеют некоторые примеси, образующиеся в процессе их синтеза, такие как карбонильные, перекиси, гидросилы, гидропероксиды, ненасыщенные группы и т.д., которые поглощают свет с высокой длиной волн и приводит к образованию свободных радикалов. Эти примеси выступают в качестве инициаторов при фотодеструкции ПЭВП [14-16].

Применение полиэтилена весьма широко: для труб различного диаметра (до 1,5 м), для пленок толщиной от 3-5мкм до 200-500мкм и шириной около 40м. На основе полиэтилена получают волокна с модулем упругости до 250

ГПа[1]. Из полиэтилена также изготавливают предметы домашнего обихода, игрушки, конструкционные детали. Он применяется в качестве электроизоляционного материала в радиотехнике и телевидении, в кабельной промышленности, в строительстве, в качестве антикоррозионных покрытий, для пропитки тканей, бумаги, древесины и т. д. [17].

При изготовлении полиэтилена высокой плотности, который используется для производства напорных труб, применяется линейный гомополимер. Полиэтиленовые трубопроводы давно успешно применяются на практике и заложены в международных и Национальных стандартах большинства стран[18].

В таблице 2.2.1. представлены марки ПЭВП, обладающие различной минимальной длительной прочностью (MRS), используемой для расчета рабочего давления трубопроводов. Для полиэтиленовых труб первого поколения она составляет 6,3 МПа и этим значением характеризуют полиэтиленовые трубы из полиэтилена класса 63.

Таблица 2.2.1.

Минимальная длительная прочность, MRS, МПа	Классификационный номер
6,3	63
8,0	80
10,0	100
11,2	112

При стремлении увеличить стойкость к растрескиванию и избежать разрушения во время эксплуатации был создан полиэтилен второго поколения. При введении сомономеров, которые образуют в полиэтилене боковые ответвления, была повышена стойкость полимера к растрескиванию и увеличилось значение MRS до 8,0 МПа. Этим значением характеризуют полиэтиленовые трубы из полиэтилена класса ПЭ 80.

Но при этом произошло снижение кратковременной прочности, модуля упругости и стойкости к быстрому распространению трещин, что делало

невозможным использование данной марки для производства газопроводных труб, работающих под давлением свыше 6 атм.

Был создан полиэтилен третьего поколения, в котором сочеталась высокая кратковременная прочность и высокая стойкость к растрескиванию. Данный полиэтилен обладает повышенным модулем упругости и MRS 10,0 МПа. Этим значением характеризуют полиэтиленовые трубы из полиэтилена класса ПЭ100 [19]. Данный полимер отличается высокой трещиностойкостью и из него производятся трубы с рабочем давлением до 12 атм для газовых труб и до 25 атм для водопроводных. Полиэтилен класса 100 обладает также хорошими технологическими свойствами. Несмотря на высокую вязкость расплава (ПТР 0,2-0,6 г/10 мин), низкомолекулярная фракция в расплаве играет роль смазки и облегчает экструзию полимера. Производство труб не вызывает особых проблем и не предъявляет дополнительных требований к современному оборудованию[2].

Для водопроводных труб цена ПЭ63 на рынке составляет 32 руб/кг, эквивалентная цена ПЭ80 - 38,9 руб/кг, а ПЭ100 – 47,4 руб/кг [20].

Трубы из ПЭ производятся в России следующими предприятиями: Нижнекамскнефтехим: ПНД марка 6948 (неокрашенный ПЭ 100), марка 6949 (черного цвета ПЭ 100); Казаньоргсинтез: ПНД марка ПЭ2НТ11-9 (черного цвета ПЭ 100), марка ПЭ2НТ 11-285Д (неокрашенный ПЭ 100), марки ПЭ80Б-275, 80Б-286 (черного цвета ПЭ 100); Салаватнефтехим (бренд Снолен): ПНД марка 026/051N (неокрашенный ПЭ 100); Ставролен (бренд Лукойл): ПНД марка 273-83 (неокрашенный ПЭ 80) [21].

Развитие трубных марок полиэтилена шло по пути поиска баланса между прочностью и стойкостью к растрескиванию. Поэтому производители трубного сырья прилагают большие усилия для улучшения сопротивляемости материала медленному распространению трещин. Марки ПЭ 100 с повышенной стойкостью к распространению трещин (HSCR-PE-100 RC) лучше всего подходят для применения в технологиях футеровки с плотным прилеганием, где стойкость к растрескиванию является критичной [22].

Различные данные показывают, что полиэтиленовые трубы являются единственным типом труб, которые сохраняют работоспособность при землетрясениях. После землетрясения в России, где много сейсмоопасных районов, были проведены исследования о корректировке соответствующих строительных норм и правил с учетом уже имеющегося зарубежного опыта разных стран [23].

Полиэтилен завоевал всемирное признание в качестве материала для труб. В прошлые годы трубопроводы из полиэтилена строили в основном компании, занимающиеся газоснабжением. Однако в наши дни основной рост потребления трубного полиэтилена связан с его применением в системах водоснабжения, где типовые диаметры труб достаточно велики. Неуклонно растет спрос на трубы больших диаметров, а вместе с ним растут и требования к соответствующим технологиям монтажа [24,25].

Температура при эксплуатации трубы может колебаться в пределах от минус пятнадцати до плюс сорока градусов, при таких условиях труба из полиэтилена сохраняет свои свойства, не разрушается [15,26].

Полиэтиленовые трубы для газопроводов и водоснабжения традиционно используются во всем мире. Работоспособность (срок службы) таких трубопроводных систем рассчитана на 50 лет, и в настоящее время этому есть реальные подтверждения [27–32]. Исследования образцов труб показали, что даже после 38 лет эксплуатации они сохранили достаточно высокий уровень физико-механических свойств, способность к пластическим деформациям, высокую жесткость и степень кристалличности, что позволило сделать вывод о сохранении их эксплуатационных свойств и возможности использования этих труб в пределах расчетного ресурса 50 лет [33].

Армирование полимерных труб высокопрочными материалами на сегодняшний день является самым эффективным способом увеличения прочности и, следовательно, максимального рабочего давления в трубе при существенном снижении материалоемкости и стоимости труб без потери их эксплуатационных характеристик. Применение высокопрочного арамидного

волокна позволяет снизить материалоемкость труб до 40% при сохранении эксплуатационных характеристик за счет уменьшения толщины стенки [34-35].

Полиэтиленовые трубы получили широкое распространение в практике строительства. Рост их производства в России значительно опережает развитие экономики страны в целом [36]. Объемы и ассортимент марок ПЭВП, выпускаемых в России, отстают от потребностей трубной отрасли. Особое место занимают PE-RT (rised temperature) с повышенной стойкостью к высоким температурам и новейшие марки ПЭВП PE 100 RC (resistance to crack) с повышенной стойкостью к распространению трещин.

Количественным ориентиром для производителей труб обычно служит указываемый в сертификатах показатель текучести расплава (ПТР), который служит оценкой вязкости расплава при выбранной температуре и средней молекулярной массы. К недостаткам измерения ПТР можно отнести единственное значение показателя, получаемое в процессе измерения, невысокую точность и воспроизводимость, несоответствие скоростей сдвига при измерении реальным условиям переработки [37].

Таким образом, на практике технологи трубных производств вынуждены определять оптимальную область применения конкретных марок, затрачивая большие объемы сырья. Реологические исследования призваны участвовать в формировании обширной базы данных о трубных марках ПЭ. Информация об изменении напряжения сдвига расплавов τ в широких диапазонах скоростей сдвига $\dot{\gamma}$, характерных для переработки, в значительной мере может облегчить выбор технологических параметров процессов переработки, позволит проводить необходимые технологические расчеты, прогнозировать поведение конкретных марок в различных процессах переработки [38-41].

2.3. Релаксационные свойства полимерных материалов

В последнее время проводится большое количество исследований, направленных на изучение предельных прочностных и физико-механических свойств полимерных композиционных материалов. Однако наряду с изучением вопросов о разрушении полимерных тел также должен рассматриваться спектр

релаксационных явлений, всегда сопровождающих деформационные процессы в полимерах [42,43].

В виду того, что полимерные материалы в большинстве случаев эксплуатируются при умеренных деформациях и нагрузках, релаксационные процессы, которые всегда проявляются в данных условиях, оказываются часто даже более важными, чем явления разрушения. Фактически, механическую работоспособность полимерного тела определяют именно релаксационные процессы [44].

В полимерных материалах основной движущей силой релаксационных переходов является тепловое движение, перегруппировка сегментов макромолекул и изменение конформации самих макромолекул. Основной характеристикой скорости осуществления перегруппировок является величина τ , называемая временем релаксации этого процесса [45-47]:

$$\tau = \tau_0 \exp(E/RT), \quad (1)$$

где E — энергия активации релаксационного процесса; τ_0 — время релаксации при начальной температуре $T=T_0$; R — универсальная газовая постоянная.

Однако при анализе релаксационных явлений следует учитывать некоторые особенности строения полимеров. Часто полимерные цепи и звенья образуют всевозможные надмолекулярные структуры и образования, а полимерные композиционные материалы могут содержать в своем составе наполнители и пластификаторы, которые способны взаимодействовать с молекулами полимера [45,47], т.е. в тепловом движении могут участвовать различные по величине и строению структурные элементы — релаксаторы. Релаксаторами могут являться активные частицы наполнителя, различные концевые группы, участки и сегменты цепей всевозможных размеров и т.д. Все это является причиной наличия не одного времени релаксации, а целого спектра таких времен, характерного для полимерных материалов [44,48].

Изучение явлений релаксации напряжения позволяет описывать изменение во времени деформационных характеристик и упругих констант, характеризующих свойства полимерных материалов [47,49,50].

В свою очередь, работоспособность полимерного материала в условиях нагружения либо деформирования определяется способностью полимера сохранять свою форму, т.е. обладать отчетливо выраженной твердостью. Общепринятой упругой константой, характеризующей жесткость полимера, является модуль упругости E , выражающийся отношением напряжения σ , приложенного к образцу, к деформации ϵ , вызванной этим напряжением. Чем выше модуль упругости материала, тем более жестким он является [44].

Изучение релаксации напряжения в широком интервале температур и деформаций позволяет определять область механической работоспособности полимерного тела — способность пластмассы не размягчаться во всем возможном для него интервале температур, напряжений и деформаций [42-44].

Процессы релаксации, глубина и скорость которых увеличивается с ростом температуры, также могут служить критерием оценки долговременной прочности полимерных материалов [42-44].

В настоящее время соединение полиэтиленовых труб между собой производится с помощью обжимных фитингов. Если не учитывать процессы релаксации напряжений в обжатой фитингом трубе, то со временем это может привести к потере герметичности соединения вплоть до срыва соединительной детали с трубы. Такие же закономерности характерны для полимерных прокладок, напорных труб и других конструкций, работающих в условиях постоянной деформации [42,44,51]. Исходя из этого, можно сделать вывод, что для прогнозирования срока службы полимерных изделий просто необходимо знать релаксационные зависимости напряжения от времени и температуры.

2.4. Трещинообразование в полимерах и композитах

Структурные повреждения полимеров можно разделить на макро- и микроскопические уровни. Ущерб от микротрещин возникает в результате удара и внутренних напряжений. Большая часть повреждений, которые происходят на поверхности полимерных структур, связана с разрывом цепей и структурным разрушением. Полимерные цепи повреждаются при воздействии внешних напряжений, таких как агрессивные химические вещества, тепло, свет

(в том числе УФ), механическое воздействие, излучение частиц с высокой энергией. Термомеханическая циклическая нагрузка может привести к инициированию трещин и распространению существующих трещин. Коррозионное растрескивание под нагрузкой является общей проблемой для полимеров и композитов.

Большинство полимерных композитов подвергаются механическим нагрузкам и факторам окружающей среды во время изготовления, хранения и обслуживания. Как следствие, в композитах могут образовываться микротрещины во время статической, динамической и усталостной циклической нагрузки различных типов, таких как растяжение, сжатие и сдвиг. Воздействие климатических условий, таких как температура, влажность, химические вещества и радиация, также вызывает образование и распространение микротрещин. Одним из методов улучшения усталостного поведения полимеров является повышение вязкости разрушения. Это может быть достигнуто введением в полимерную матрицу второй фазы, такой как жесткие наполнители, эластичные частицы, модификаторы и микрокапсулы.

Растрескивание полиэтилена может происходить на воздухе в присутствии CO , CO_2 , паров влаги, однако этот процесс происходит медленно. Ускорение процесса растрескивания наблюдается в присутствии различных активных сред. Это главным образом низковязкие полярные жидкости, в которых сочетаются низкое поверхностное натяжение и способность адсорбироваться на поверхности полимера. Стойкость к растрескиванию под напряжением в поверхностно-активных средах повышается с увеличением молекулярного веса полиэтилена. Она зависит, кроме того, от режима изготовления изделия и условий его эксплуатации. Для достижения высокой сопротивляемости растрескиванию полиэтилена низкого и среднего давления следует избегать взаимодействия захваченных свободных радикалов с кислородом воздуха после облучения. С этой целью полимер прогревают в среде инертного газа или в воздухе при температуре, близкой к температуре плавления или несколько превышающей ее[52].

Микроскопия является полезным инструментом для определения установления области инициации трещины.

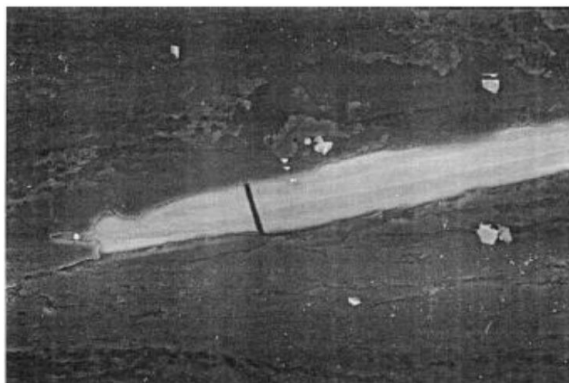


Рис.2.4.1. СЭМ снимок: распространение трещины в матрице полимера

Не все трещины могут быть обнаружены с помощью оптической микроскопии, для некоторых материалов флуоресцентные красители необходимы для идентификации растрескивания матрицы. С другой стороны, сканирующая электронная микроскопия дает больше информации о процессе инициации и распространения трещин. Сканирующая электронная микроскопия широко используется для изучения механизма разрушения полимерных композитов и идентификации направлений распространения трещины и определения происхождения разрушения в армированных композитах[53].

Таким образом, микронарушенность является основной причиной разрушения материала из-за его необнаруженности, что приводит к уменьшению механических свойств, таких как прочность, жесткость и стабильность свойств полимеров.

2.5. Влияние введения наполнителей на свойства полиэтилена

Наполнение — самый популярный на сегодняшний день метод создания различных полимерных композиционных материалов (ПКМ) с улучшенными эксплуатационными и технологическими свойствами [54]. Наибольшее влияние на комплекс свойств наполненных полимеров оказывает следующий ряд факторов: природа термопласта и наполнителя, форма и размер частиц

наполнителя, равномерное распределение частиц наполнителя по объему полимерной матрицы, концентрация наполнителя [55,56].

Наполнение полимеров - это совмещение их с различными веществами - от твердых до газообразных, которые должны равномерно распределяться в объеме и иметь четко выраженную границу с непрерывной полимерной фазой (матрицей) [57,58].

При добавлении сравнительно небольшого количества неорганических частиц (меньше 3 об%) в полимерные матрицы, таких как диоксид кремния, титана, карбоната кальция улучшаются жесткость и твёрдость, а также повышаются термические и барьерные свойства различных термопластов и увеличивается их степень кристалличности [59,60].

От наполнителя в значительной степени зависят также технологические свойства пластмасс и возможные способы переработки их в изделия [61,62]. Наполнителями для производства полимерных композиционных материалов могут служить как сферы, порошки, волокна, гранулы, так и листы, распределенные различным образом и в различных соотношениях с полимерной матрицей.

Выбор наполнителя связан с размерами его частиц, а главное с их распределением по размерам (полидисперсностью). Особенно важна форма частиц и характер их упаковки. Для предотвращения образования опасных дефектов при получении композитов желательно использовать частицы небольшого размера.

Хотя полиэтилен обладает ценным комплексом свойств, достаточно высокой прочностью, стойкостью к воздействию агрессивных сред и радиации, отсутствием токсичности, высокими диэлектрическими показателями, однако, введение рационального количества минеральных и других наполнителей позволяет значительно улучшить комплекс физико-механических характеристик, снизить стоимость и расширить его сырьевую базу [63].

В последние годы внимание исследователей привлекли наполнители нанометрового диапазона. Это связано с сильно развитой удельной площадью

поверхности наночастиц, что улучшает их взаимодействие на границе раздела фаз с матрицей [64,65].

2.6. Структура и свойства нанонаполнителей

2.6.1. Углеродные нанотрубки и нановолокна

В последнее время в качестве наполнителей часто используются углеродные нанотрубки (УНТ), которые представляют собой полые трубки, состоящие из свернутых слоев углерода. Они считаются идеальным армирующим материалом для полимеров, но для промышленного производства технология их получения еще не готова, хотя для обеспечения равномерности распределения трубок в полимерной матрице подобраны поверхностно-активные вещества, предотвращающие образование агломератов [66-70].

Наряду с УНТ в качестве наполнителя применяют также углеродные нановолокна (УНВ), которые занимают второе место по применению. Однако по механическим характеристикам нанотрубки превосходят большинство других наноматериалов [71].

Многообразие углеродных нанотрубок и нановолокон, широкий диапазон их свойств и почти неограниченные возможности модифицирования, позволяют говорить о них как об основе нового поколения материалов.

Синтез углеродных наноматериалов - фуллереноподобных структур, представляющих собой новую аллотропную форму углерода в виде замкнутых, каркасных, макромолекулярных систем, в наше время является наиболее перспективной областью нанотехнологий. Среди данных материалов особенное место занимают углеродные нанотрубки - молекулярные соединения, принадлежащие к классу аллотропных модификаций углерода, представляющие собой протяженные цилиндрические структуры с диаметром от одного до нескольких десятков нанометров и длиной до нескольких микрон [72,73].

Сегодня в научной литературе принято дифференцировать волокна и нанотрубки по их длине. Как правило, углеродные нанотрубки (в том числе и многослойные) имеют длину не более 100 нм. Классические нанотрубки имеют

закрытые концы. Углеродные нановолокна могут иметь длину от 1000 нм (1 мкм) до десятков сантиметров и диаметр свыше 100 нм [74-76]. Углеродные нанотрубки обладают уникальным сочетанием прочности, гибкости, жесткости при малой плотности, всего 1.8 г/см^3 . Поэтому их можно рассматривать как идеальное упрочняющее нановолокно для композитов. Экспериментальные значения прочности на реальных образцах нанотрубок достигают 50 ГПа, что в несколько раз выше, чем модуль Юнга самых прочных углеродных волокон [77]. Нанотрубки состоят из одной или нескольких свернутых в трубку слоев, каждый из которых представляет гексагональную сетку графита (графен), основу которой составляют шестиугольники с расположенными в вершинах углов атомами углерода. Верхние концы трубок закрыты так называемыми полусферическими крышечками, каждый слой которой составлен из шести- и пятиугольников [78,79].

Из-за высокой стоимости нанотрубок, их концентрация в полимерах стандартного назначения не может превышать 1 мас. %. Повышение интереса к разработке нанокompозитов полимер/нанотрубки в будущем будет непосредственно связано с разработкой методов массового и дешевого производства углеродных нанотрубок [80].

По числу «слоев» УНТ делятся на однослойные или одностенные (ОУНТ) и многослойные или многостенные (МУНТ) (рис.2.6.1.1.) [78,79].

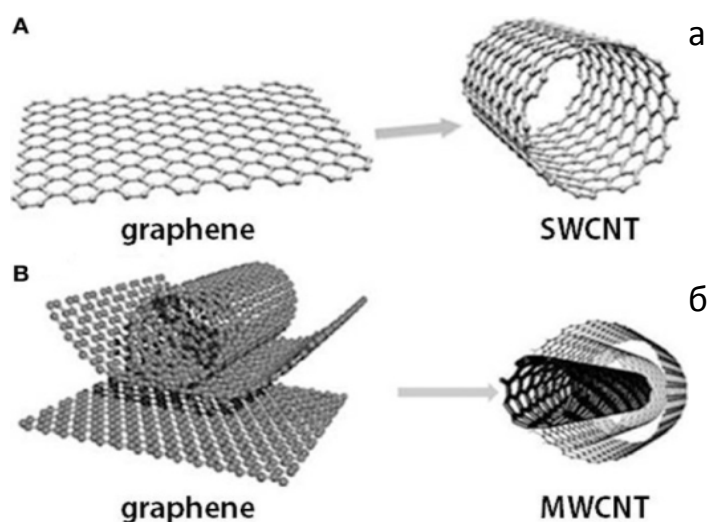


Рис.2.6.1.1. Формирование: а) ОУНТ и б) МУНТ

Многостенные УНТ не только дешевле и легче производить, но и создавать более высокие механические свойства в полимере по сравнению с ОУНТ. Средний модуль деформации МУНТ составляет более 1,8 ТПа [81-83].

Углеродные нановолокна также принадлежат к нитевидным наночастицам, но отличаются от многослойных УНТ отсутствием протяженной внутренней полости. УНВ весьма разнообразны по структуре и морфологии. УНВ - углеродные цилиндрические наноструктуры, представляющие собой сложенные стопкой слои графена в виде конусов, «чашек» или пластин. Главным отличием УНВ является способ их создания путем роста из газовой фазы [84-87].

По некоторым характеристикам углеродные нанотрубки существенно превосходят другие углеродные материалы. Химические sp^2 -связи между атомами углерода в углеродной нанотрубке характеризуются более высокой прочностью, по сравнению с sp^3 -связями С-С в алмазе, благодаря чему УНТ обладают выдающимися механическими свойствами. Это также может быть связано с большой плотностью упаковки атомов углерода в структуре графена и малой степенью дефектности этой структуры. Многократные теоретические расчеты показали, что УНТ обладают высокими значениями модуля Юнга (модуля упругости) – около 1,26 ТПа [88], который зависит от диаметра и хиральности нанотрубки. В таблице 2.6.1.1. приведено сравнение механических характеристик УНТ со свойствами других материалов [89-90].

Таблица 2.6.1.1. Механические свойства материалов [64]

Характеристика	Графит	Угл. волокна	МУНТ	ОУНТ	Сталь
Прочность при растяжении, ГПа	100	3-7	300-600	300-1500	0,4
Модуль упругости, ГПа	1000	200-800	500-1000	1000-5000	2000
Удельная прочность, ГПа	50	2-4	200-300	150-750	0,05
Удельный модуль упругости, ГПа	500	100-400	250-500	500-2500	26
Предельное растяжение, %	10	1-3	20-40	20-40	26

Существует два принципиально различных способа получения углеродных нанотрубок и нановолокон. Первый способ основан на послойном испарении графита либо под воздействием лазерного излучения, либо в электрической дуге (дуговой способ, Arc discharge).

Другим способом получения углеродных нанотрубок и нановолокон является способ выращивания углеродных дисперсий на катализаторах (chemical vapour deposition). Такой синтез основан на разложении углеродсодержащих газов (например, метано-этенацетилена и др.) при температуре 700 - 1200 °С над катализаторами[91, 92].

Углеродные нанотрубки (углеродные нановолокна) могут быть синтезированы также на подложках, содержащих в своей структуре частицы металлов. Процесс может осуществляться периодически и тогда образуется многослойная пористая волокнистая структура. Толщина таких нанотрубок соизмерима с толщиной монет, т. е. может достигать до размеров нескольких миллиметров.

Оценивая способы получения УНТ с позиции перспектив промышленного производства, следует отдать предпочтение каталитическому синтезу УНТ в процессе пиролиза углеводородов. Главным аргументом этого вывода следует отметить: сравнительно низкую энергоемкость процесса; применение дешевого и доступного углеродсодержащего сырья; сравнительно "мягкие" технологические параметры синтеза; простоту конструкций и технологичность изготовления используемой аппаратуры; отсутствие необходимости дорогой очистки от примесей [93].

2.6.2. Фуллерен

В начале 70-х годов японский физхимик–органик Е.Осава предположил существование полый, высокосимметричной молекулы C_{60} , со структурой в виде усеченного икосаэдра, похожей на футбольный мяч[94]. Несколько позднее (1973 г.) российские ученые Д.А. Бочвар и Е.Г. Гальперин сделали

первые теоретические квантово-химические расчеты такого рода молекулы и аргументировали ее стабильность [95].

В 1985 году коллектив ученых Г. Крото (Англия), Хит, О'Брайен, Р.Ф. Керл и Р. Смолли (США) обнаружили молекулу фуллерена при исследовании масс-спектров паров графита после лазерного облучения твердого образца в пульсирующей струе гелия. Они выяснили, что структура такой молекулы имеет совершенную симметрию футбольного мяча [96].

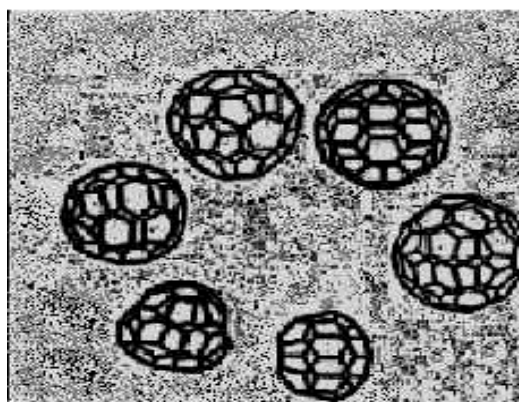


Рис. 2.6.2.1. Фотография экспериментальной структуры фуллеренов (снимок с электронного микроскопа)

В противоположность алмазу, графиту и карбину фуллерен по существу является новой формой углерода[94-97]. Каждый атом углерода в молекуле фуллерена C_{60} расположен в вершинах двух шестиугольников и одного пятиугольника и практически неотличим от других атомов углерода. Атомы углерода, образующие сферу, связаны между собой сильной ковалентной связью. Толщина сферической оболочки составляет 0,1 нм, радиус молекулы C_{60} равен 0,357 нм. Длина связи С—С в пятиугольнике - 0,143 нм, в шестиугольнике-0,139 нм (рис.2.6.2.2.)[96].

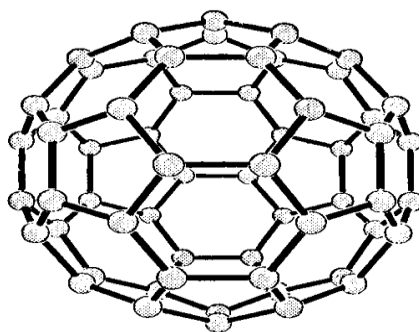


Рис.2.6.2.2. Структура фуллерена C_{60}

Между молекулами C₆₀ в кристалле фуллерита существует слабая связь Ван-дер-Ваальса. Кристалл фуллерита имеет плотность 1,7 г/см³, что значительно меньше плотности графита (2,3 г/см³) и алмаза (3,5 г/см³) [95]. Исследования показали, что состоящая только из атомов углерода молекула фуллерена C₆₀ содержит 30 слабосопряженных двойных связей и ведет себя как электронодефицитный сферический полиолифеин - супералкен. Именно данным фактом в отличие, например, от графита, обусловлена высокая реакционная способность фуллерена C₆₀ [94].

2.6.3. Сажа

Механизмы деструкции полиолефинов под действием солнечного излучения изучены достаточно подробно [98–102]. Фотодеструкцию полиолефинов связывают в основном с остатками катализаторов. Полиолефины поглощают УФ излучение с длиной волны выше 290 нм и могут участвовать в многочисленных фотохимических реакциях, приводящих к деструкции полимера и, как следствие, снижению эксплуатационных свойств. Фактически в исходном состоянии полиолефины имеют очень ограниченную стойкость даже при хранении.

Для повышения светостойкости полимерных труб из ПЭ в них в качестве наполнителя вводят сажу. Производят три вида сажи: канальные, печные и термические. Канальная (диффузионная) сажа используется для повышения тепло- и химстойкости, а также жесткости пластмасс [103].

Сажа должна быть тонко диспергирована в связующем, чтобы прочностные свойства ПЭВП - композиций с содержанием сажи оставались на том же уровне, как и для исходных марок. Только такие светостабилизированные ПЭВП-композиции могут быть сертифицированы как ПЭ-80 и ПЭ-100 [104].

Технический углерод (сажа) представляет собой аморфный углерод, отличающийся по маркам диапазоном размера частиц, которые определяют его красящую способность, атмосферо- и химстойкость. Функциональные группы, образующиеся на поверхности сажи в зависимости от технологии производства,

вливают на ее свойства [105,106]. Сажа выполняет еще и функцию антиоксиданта. Например, добавка сажи уменьшает деструкцию при вальцевании ПЭ [107,108]. Сажа замедляет скорость поглощения кислорода при окислении полиэтилена, то есть действует аналогично типичным антиоксидантам, увеличивая период индукции. В этом случае канальная сажа более эффективна, чем печная. Доказано, что эффективность сажи как стабилизатора термопластов напрямую зависит от содержания, размера частиц и степени дисперсности, т.е. степени раздробления вторичных агрегатов частиц сажи.

По степени кристалличности сажа занимает промежуточное место между кристаллическим графитом и аморфным углеродом. На протяжении многих лет сажевые наполнители использовали для окрашивания пластических масс и сырьевых резиновых смесей, также для улучшения их светостойкости, атмосферо- и химстойкости, а также электропроводности [109].

2.7. Нанокompозиты на основе полиэтилена

В настоящее время для успешного развития полимерной промышленности необходимым условием является повышение надежности создаваемых материалов. Разработка новых высокоэффективных композитов и внедрение технологий их получения является устойчивым направлением в этой области исследования.

Для улучшения эксплуатационных характеристик полимеров в последние годы всё чаще используют их армирование наноструктурными наполнителями: нанотрубками, наноглинами, наночастицами, нановолокнами, нанопластинами и нанонитями [110-113].

Нанокompозиты - это материалы, полученные в процессе введения наноразмерных частиц (наполнителей) в полимерную матрицу. Они отличаются от обычных наполненных композитов тем, что наночастица характеризуется размером в нанометрическом диапазоне (1-100 нм) и значительно более развитой площадью поверхности. Наноструктурированные композиты представляют собой материалы, в которых содержание

наноразмерных частиц наполнителя не превышает 5 мас.%. В этом случае, процесс охлаждения расплава сопровождается формированием надмолекулярной структуры, отличной от структуры исходной матрицы. Наиболее распространенным результатом является существенное повышение механической прочности нанокомпозита. Наибольший эффект наноструктурирования преимущественно проявляется при использовании наночастиц, имеющих протяженную и сложную по геометрии форму (нанотрубки, нановолокна, нанозвездочки и др.), а, следовательно, более развитую поверхность [114-116].

Помимо электрических свойств нанокомпозиты представляют интерес с точки зрения их физико-механических характеристик, адгезионной прочности, антистатических свойств, теплопроводности, теплостойкости, износостойкости, устойчивости к воздействию агрессивных рабочих сред и температурного диапазона использования полимерных композиционных материалов. Углеродные нанотрубки используют для повышения жесткости, увеличения термостабильности и электропроводности ПЭВП [117–127]. Однако, до сих пор опубликовано мало исследований на предмет УФ стабильности ПЭВП с наночастицами [128-130].

Наиболее перспективной областью коммерческого использования нанокомпозитов на основе полиолефинов и углеродных наночастиц является производство легковесных и прочных материалов и изделий для ряда отраслей. Сегодня полиолефиновые нанокомпозитные материалы активно использует компания General Motors – это приблизительно 250 тысяч кг изделий на их основе ежегодно. Неуклонно растет и потребление полимерных наноматериалов на базе полиолефинов и других углеродных наноструктур [131].

Перспективные методы получения нанокомпозитов представляет собой следующие:

- синтез нанокомпозитов in-situ при полимеризации матрицы на катализаторах, нанесенных на углеродный наноматериал (в этом случае

углеродные наноструктуры играют роль и носителя катализатора полимеризации, и нанонаполнителя);

- синтез нанокомпозитов при интенсивном перемешивании модифицированных либо немодифицированных наноуглеродных частиц в расплаве или растворе полимера;
- получение нанокомпозитов в смешанных полимерных матрицах при перемешивании полярного и неполярного полимеров [132].

Смешивание с расплавом имеет то преимущество, что интенсивное перемешивание расплава способствует разделению связок и пучков нанотрубок на изолированные нанотрубки, равномерно распределенные по полимеру [133].

Необходимым условием получения повышенных свойств углеродных нанокомпозитов является достижение максимальной степени диспергирования наполнителя и его оптимальная ориентация в матрице полимера, что возможно при использовании углеродных нановолокон при соотношении геометрических размеров, превышающих 100 [134].

Образцы с ориентированными углеродными нановолокнами проявляют значительное (до трех-четырёх раз) увеличение прочностных показателей композита при незначительном снижении пластичности. Сложность достижения гомогенного распределения наполнителя в матрице полимера возрастает многократно с уменьшением размеров его частиц. Это связано с тем, что с уменьшением размера частиц резко возрастает их общая удельная поверхность, увеличивается их количество при одинаковом объемном содержании, уменьшается расстояние между частицами наполнителя в матрице и в целом возрастает их способность к образованию агломератов [135]. Дисперсность наноструктур можно увеличить при использовании интенсивного перемешивания, ультразвуковой обработки, химической и физической модификации поверхности углеродных наночастиц или при сочетании перечисленных методов. Обычно перед стадией окончательного создания структуры композита и формования готового изделия компоненты смешивают в специальных смесителях (смешивание в расплаве) или в растворе полимера

(растворное смешивание). Для этого используют смесители различных типов: планетарные, дисковые, роторные и шнековые.

Высокая характеристическая вязкость полиолефинов обеспечивает двойное преимущество: во-первых, она способствует увеличению сдвиговых напряжений, которые приводят к разрушению углеродных кластеров; во-вторых, высоковязкая среда с низкой молекулярной подвижностью препятствует повторной агрегации углеродных нанонаполнителей. Гомогенному распределению наночастиц в полимерной матрице способствует повышение адгезии между компонентами композиционного материала [136]. Для преодоления низкого сродства к полимеру в ряде случаев проводится модификация поверхности углеродных наноструктур. С этой целью применяются способы ковалентной и нековалентной функционализации, например, покрытие углеродных наноструктур слоем полимера или силикагеля, адсорбция ПАВ, окисление и т.д. [131].

Благодаря использованию нанонаполнителей и добавок на базе нанотехнологий можно получать полимеры, сочетающие в себе традиционные и новые качественные характеристики, на первый взгляд кажущиеся взаимоисключающими. Это чрезвычайно полезно в тех случаях, когда требуется одновременно обеспечить прозрачность и гибкость материала, определенную ударостойкость и жесткость, физические характеристики, изоляционные свойства и проводимость [137,138].

Полимерные материалы, наполненные наночастицами, очень интересны с позиции исследования не только физико-механических свойств, но и электрических, адгезионных и теплофизических характеристик, износостойкости, химической и радиационной устойчивости, а также с позиции расширения температурной области эксплуатации материалов [139,140].

В работах [141-147] показано, что введение УНТ в полиэтилен высокой плотности приводит не только к упрочнению исходного материала, но к улучшению его трибологических свойств. При введении всего лишь 1 мас. % УНТ модуль упругости композиционного материала возрастает в два раза, а

коэффициент трения при контакте пластин ПЭВП с вращающимся недеформируемым контртелом при высоких скоростях (0,87 м/с, 1,74 м/с) уменьшается по сравнению с коэффициентом трения исходного ПЭВП на 80 %.

Таким образом, модификация углеродными нанотрубками не только приводит к улучшению прочностных характеристик материалов, но и может существенным образом изменить физико-механические свойства композиционных материалов, расширяя области их применения.

В литературе имеются сведения о различных способах распределения нанотрубок в полиэтиленовой матрице. В работе [148] с помощью исследования микроструктуры композита на основе ПЭВП и УНТ доказана эффективность распределения нанотрубок при их напылении на гранулы полиэтилена с последующим смешением в расплаве на двухшнековом лабораторном экструдере. Равномерное распределение нанотрубок в полиэтиленовой матрице отмечается при использовании различных модифицирующих добавок, предотвращающих образование агломератов УНТ. Причем эффективность диспергирования УНТ в модификаторе повышается при использовании ультразвуковой обработки. Однако, диспергирование пучков УНТ с использованием вышеприведенных методов достаточно сложный процесс и дает результат только при малых содержаниях УНТ [149-151].

Большое количество исследований проводится в отношении зависимости прочности и модуля упругости полимерных композитов, наполненных нанотрубками. Показано [150], что углеродные нанотрубки в 2 раза (при содержании УНТ менее 1 мас. %) повышают модуль упругости ПЭВП и примерно на 20% — прочность, но при этом наблюдается незначительное ухудшение деформационных характеристик материала (рис.2.7.1.) [152-154].

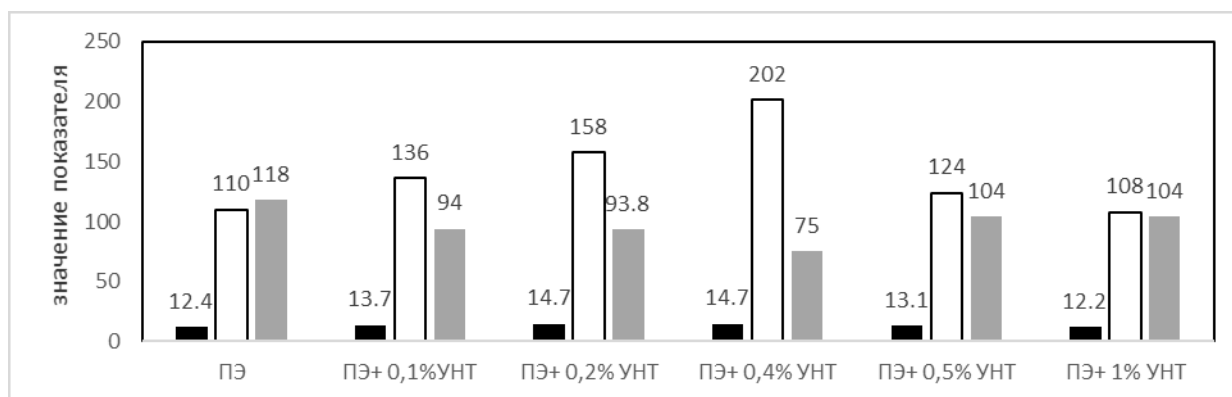


Рис.2.7.1. Зависимость свойств композиции полиэтилен-УНТ от количества наполнителя: ■ – прочность при растяжении, МПа; □ – модуль упругости при растяжении, МПа; ■ – удлинение, %

Полиэтилен - это термопластический полимер, поэтому его физические свойства меняются с изменением температуры. Теплофизические свойства полиэтилена обычно определяют при нормальных условиях (23°C) из-за того, что абсолютные значения могут меняться с изменением температуры. Добавление УНТ к полимерам предположительно имеет эффект, схожий с добавлением наноглин и минеральных веществ [155-157], то есть приводит к образованию на поверхности слоев кокса, предотвращающих поступление кислорода к веществам под ними. Температура разложения повышается с увеличением содержания УНТ во всех случаях, что указывает на то, что УНТ создают эффективный термический барьер. Наноконпозиты на основе ПЭВП с 10 мас.% содержанием УНТ обладают большей термостойкостью, чем другие графеновые композиты. УНТ предотвращают образование маленьких пузырьков газа, подавляют поступление кислорода в процессе термического разложения и приводят к образованию коксовых слоев на поверхности наноконпозита [158-159].

Как сказано выше, повышение модуля упругости наноконпозита по сравнению с матричными полимерами достигается при малых содержаниях УНТ (<3 мас.%) Причина этого явления – реализация эффекта наноадгезии, который заключается в резком увеличении межфазной адгезии в полимерных наноконпозитах, по сравнению с совершенной адгезией, описываемой

уравнением Кернера [160,161]. Быстрое снижение межфазной адгезии в нанокompозитах полимер-УНТ при содержании УНТ более 5 мас.% объясняется тем, что в настоящее время УНТ получают, как правило, в виде пучков, а не отдельных волокон. Диспергирование таких пучков является достаточно сложным процессом и дает заметный эффект только при малых содержаниях УНТ. Кроме того, поскольку УНТ являются сильно анизотропным и достаточно гибким наполнителем, то с ростом концентрации они сворачиваются в кольцеобразные структуры [162].

Создание фуллеренсодержащих полимерных композитов является перспективным направлением материаловедения и науки о полимерах. Такие полимеры могут быть получены ковалентным встраиванием фуллерена в структуру полимера посредством химической реакции [163–165] или обычным механическим введением фуллерена в полимерную матрицу без образования между ними ковалентной связи. Существенными преимуществами второго метода являются простота введения, меньшее искажение электронной структуры фуллереновых молекул и использование небольших количеств углеродного наномодификатора, что немаловажно при отсутствии промышленного производства и, вследствие этого, высокой стоимости фуллерена.

Фуллерен проявляет акцепторные свойства и способен образовывать донорно-акцепторные комплексы не только с различными низкомолекулярными соединениями, но также и с полимерами различного строения [166-168].

Полимерные композиты, полученные с добавлением фуллеренов, обладают улучшенными физико-механическими и трибологическими свойствами, термостабильностью и термоокислительной стабильностью и другими свойствами, что определяет прикладную ценность получаемых композиций. Модификация свойств полимерных композитов может быть связана со структурными изменениями, приводящими к упорядочению

взаиморасположения макромолекул при равномерном распределении фуллерена в объеме полимерной матрицы [169-170].

Стоит обратить особое внимание на то, что проявление необычных свойств фуллерена существенно зависит от степени его агрегации и наиболее полно проявляется при его высокодисперсном состоянии. К сожалению фуллерен вследствие высокой поверхностной энергии склонен к агрегированию с образованием кристаллических структур и не может в полной мере оправдать возложенных на него надежд. При получении полимерных композитов это препятствует равномерному высокодисперсному распределению C₆₀ в полимерной матрице. Вследствие этого важнейшей задачей современной науки является разработка технологии дезагрегации и стабилизации C₆₀ в различных жидких средах, что позволит прикладным направлениям, основанным на использовании фуллерена, выйти на совершенно новый уровень.

Основные задачи, которые необходимо решить при создании нанокompозитов на основе полиолефинов и углеродных наночастиц или нановолокон – достижение их максимальной степени диспергирования и ориентации в матрице полимера.

2.8. Полимерные материалы, армированные базальтовыми и углеродными волокнами и тканями

Разработка долговечных, экологически чистых и технологичных материалов является в настоящее время важнейшей задачей. Дорожное строительство, сельское хозяйство, пищевая, строительная и многие другие отрасли промышленности и техники нуждаются в сравнительно дешевых материалах повышенной прочности. Армирование полимеров различными волокнами и тканями может решить данную проблему [171].

Армированные пластики являются наиболее перспективными полимерными композиционными материалами. Сочетание малого удельного веса с высокой прочностью обеспечивает их успешное применение в различных конструкциях, особенно там, где требуется снижение их массы [172].

Пластики, армированные тканями, представляет собой очень сложный класс композитов. Это объясняется тем, что из-за переплетения нитей жесткость и напряженное состояние тканевых пластиков в пределах повторяющегося элемента структуры непрерывно меняются от сечения к сечению. Также в пределах любого сечения распределение напряжений имеет весьма сложный неоднородный характер [173].

Армированные пластики, используемые в ответственных конструкциях, обычно имеют слоистую структуру. В качестве отдельных слоев таких материалов могут быть применены как однонаправленно армированные, так и более сложно армированные пластики. К последним, например, относятся слои, армированные тканями. Отдельные слои друг от друга могут отличаться не только геометрией строения, но и упругими свойствами [174–176].

В последнее время к самым эффективным и перспективным волокнам относят базальтовые волокна (БВ), полученные из природного минерала базальта. БВ являются материалом XXI века. Сфера их применения постоянно расширяется: теплоизоляция для мощных энергетических и криогенных установок, звукоизоляция; волокна малого диаметра с развитой поверхностью используются в качестве фильтров для газов и жидкостей, сорбентов, носителей катализаторов в химических реакторах. Базальтовые нити и ткани успешно заменяют металлы в различных агрессивных средах и в условиях высоких температур [177].

Кроме высоких механических свойств, базальтовое волокно обладает повышенной термостойкостью [178], улучшенными тепло-, электро- и звукоизоляционными свойствами [179]. Теплоизолирующая способность базальтового волокна в три раза выше асбеста. Базальт обладает электроизоляционными свойствами в 10 раз лучше, чем стекло [180 - 181] и имеет гораздо большую химическую стойкость, чем стеклянные волокна. Кроме того, базальтовое волокно может быть использовано в более широком температурном диапазоне $-260/-200$ °С до $650/800$ °С по сравнению со стеклом - 60 до $450/460$ °С [182-187].

Базальтопластиковые композитные трубы могут транспортировать агрессивные жидкости и газы [182, 183, 179-181].

Применение углеродного волокна при армировании полиэтилена представляется перспективным в виду того, что именно в изделиях на его основе, в частности, труб необходимо проявление анизотропных свойств: когда в продольном сечении проявляется повышенная гибкость, а в поперечном – высокая прочность материала. Однако следует учитывать, что механизм действия на полимерную матрицу в первую очередь определяется химической природой волокна [188, 189]. Введение углеродных волокон при получении труб представляет сложную технологическую проблему. Объемная доля армирующих волокон обычно не превышает 65 %. Крупнотоннажный выпуск полимерных труб на экструзионном оборудовании с высокой степенью наполнения является практически невозможным. Это служит предпосылкой для получения материалов только при небольших степенях наполнения полимерной матрицы углеродными волокнами. Полиэтиленовые композиты, армированные углеродными волокнами, могут быть широко использованы в упаковке, электрической и тепловой энергии, автомобильной промышленности, биомедицине и космической технике [190-194].

Преимущества применения углепластиков состоит в том, что они позволяют уменьшить вес конструкции на 15–45%, повысить стойкость к коррозии и различным деформациям, позволяют создать изделия высокой сложности [195]. Углепластики используются в авиастроении благодаря малому весу (что является одним из самых важных параметров) и уникальных прочностных свойств. Углепластик надежно занял свое положение в этой отрасли. Невозможно представить без него и развитие космонавтики, где он считается незаменимым [196–199].

На механические свойства армированного волокном полимера оказывают существенное влияние межфазные характеристики между армирующим волокном и полимерной матрицей, особенно для углеродных волокон. Для улучшения механических свойств композиционного материала необходимо

оптимизировать взаимодействие между волокном и матрицей с помощью определенных методов модификации армирующих волокон [200].

Соответствующая поверхностная обработка может изменить поверхность волокна, увеличивая площадь контакта с матрицей. Увеличение кислородсодержащих функциональных групп на поверхности может обеспечить некоторое химическое взаимодействие между волокнами и матрицей полимера [201].

Таким образом, анализ научно-технической литературы позволяет сделать вывод о перспективности направления армирования полиэтилена углеродными и базальтовыми волокнами и тканями и создания на их основе высокопрочных композиционных материалов с уникальными свойствами.

2.9. Применение нанокomпозиционных материалов

Нанокomпозиты в настоящее время используются в ряде отраслей промышленности и техники, и области их применения постоянно расширяются. Наиболее популярными полимерами для исследования и разработки нанокomпозитов являются полиамиды, полипропилен, полиэтилен, стиролы, винилы, поликарбонаты, эпоксидные смолы, акриловые смолы, полибутилентерефталат и полиуретаны, а также различные конструкционные смолы. Наибольшее применение включает в себя: упаковку, топливные элементы, солнечные батареи, топливные баки, пластиковые контейнеры, крыльчатки и лопасти для пылесосов, корпуса инструментов питания и крышки для портативных электронных устройств, таких как мобильные телефоны и пейджеры. Ряд полимерных нанокomпозитов на основе полимеров, таких как бутилкаучук, бутадиен-стирольный каучук, этилен-пропилен-диеновые мономеры, сополимер этиленвинилацетата, этилен октена широко используются для изготовления деталей автомобилей.

При применении нанокomпозитов в технике в основном должны быть решены следующие задачи: уменьшение веса изготавливаемых деталей; увеличение производительности; возможность переработки высокопроизводительными методами.

Значительное внимание в последнее время сосредоточено на инновационных технологиях, позволяющих снижать коррозию углеродистой стали, применяемой в трубопроводах, мостах и системах водоснабжения. Коррозионные повреждения и разрушение не всегда учитываются при проектировании и строительстве трубопроводных систем. Применение нанокompозитов приобретает все большее значение в производстве и ремонте поврежденных трубопроводов. Так называемые нанокompозитные трубопроводы являются возможной альтернативой стальных трубопроводов. Применение усиленных нанокompозитов в нефте- и газопроводах имеет следующие преимущества:

- анизотропные характеристики нанокompозитных труб обеспечивают повышенную прочность на разрыв и сжатие, а также увеличенную несущую способность;
- конструктивно встроенные датчики обеспечивают в режиме реального времени мониторинг состояния конструкции;
- устойчивость к коррозии и различным повреждениям;
- трубы из нанокompозитов соответствуют стандартам для трубопроводов в нефтяной и газовой промышленности.

За последние 20 лет сфера «нанокompозиты на основе ПЭ» очень интенсивно изучается в науке и промышленно внедряется. Нанокompозиты являются конструкционными материалами нового поколения, которые могут использоваться в совершенно различных сферах деятельности человека. В 21 веке они нашли широкое применение в качестве высокоэффективных материалов при изготовлении транспортных средств, изоляции в электрических приборах и электронике, в производстве упаковки для пищевых продуктов, а также строительных материалов, например, при производстве барьерных, атмосферостойких материалов и т.д.

Методы получения композитов с использованием добавок фуллерена C₆₀ и УНТ могут стать одними из первостепенных при разработке технических материалов на основе этих углеродных структур.

Международный рынок нанопродукции огромен. Более 160 миллиардов долларов – стоимость товаров, выпущенных во всем мире в 2012 году с использованием новейших, только что созданных нанотехнологий. Энергетика, электроника, биология и медицина – вот где прогресс в этой сфере лучше всего виден уже сейчас. По прогнозам экспертов, к 2020 году многие идеи, которые сегодня находятся на стадии исследований, будут реализованы в коммерческих продуктах. Развитие нанонауки, нанотехнологий и nanoиндустрии, как очередного этапа развития научно-технического прогресса, остановить уже нельзя. Поэтому для снижения риска использования его результатов во вред человечеству необходимо создание не только физических представлений об особенностях наноструктурного состояния вещества, но и этических критериев о направлениях разработок наноматериалов и нанотехнологий[202].

Необходимо скоординировать работы в области разработки наноматериалов и нанотехнологий, чтобы их внедрение улучшило качество и увеличило продолжительность жизни людей, повысило производительность труда, оптимизировало распределение ресурсов, способствовало развитию экологически адаптированных систем. Будущее развитие нанотехнологий и разработка наноматериалов позволит не только создавать новые улучшенные изделия и устройства. Важнейшим прикладным значением изучения наносостояния станет возможность создания неизвестных ранее в природе новых веществ, что вызывает большой интерес ученых.

3. Объекты и методы исследования

3.1. Характеристика исходных веществ и материалов

3.1.1. Полиэтилен высокой плотности (ПЭВП)

ПЭВП- это высокомолекулярный продукт полимеризации этилена ($\text{CH}_2\text{—CH}_2\text{—})_n$, термопластичный полимер плотностью 910-970 кгс/м³ и температурой плавления 125-135 °С. Он обладает ценным комплексом свойств - высокой прочностью, стойкостью к действию агрессивных сред и радиации, исключительными диэлектрическими свойствами, он работоспособен в широком интервале температур (-50 – +70°С) [203].

В работе использовался полиэтилен высокой плотности марки: 273-83, относящийся к полиэтиленам класса ПЭ80, ТУ 2243-10400203335 97, цена 65 руб/кг.

Полиэтилен низкого давления марки 273-83 предназначен для изготовления труб. Хорошая стойкость к растрескиванию позволяет использовать эту композицию для изготовления канализационных труб, причем трубы можно сваривать плавлением. Производитель данной марки ПЭВП – ООО Ставролен (ОАО Ставропольполимер и ЗАО Лукойл-Нефтехим).

В работе также использовался полиэтилен суспензионный, высокой плотности марки Снолен EP 0.26/51N, класса ПЭ100, производитель Газпромнефтехим Салават ОАО. Он обладает высокой стойкостью к растрескиванию под действием окружающей среды, высокой ударной вязкостью, высокой гидростатической прочностью среди трубных марок ПЭ 100. В таблице 3.1.1. приведены некоторые свойства данных марок полиэтиленов.

Таблица 3.1.1.

Свойства ПЭВП

Наименование показателя	ПЭВП снолен ер 0,26/51N	ПЭВП 273-83
Плотность (при 23±0,5) °С, г/см ³ , в пределах	0,947-0,951 ISO 1183	0,95-0,954
ПТР при (190°С / 5,0кг), г/10мин, в пределах	0,20-0,26 ISO 1133	0,40-0,55

Предел текучести при растяжении, МПа	23 (50мм/мин) ISO 527	22,6
Модуль упругости при изгибе, МПа	850 ISO 527	-
Стойкость к растрескиванию под действием окружающей среды,	>1000час (4.6Мпа), ISO DIS 13479	>500час
Температура переработки, °С	180-220	180-200
Прочность при разрыве, не менее МПа	30 (ГОСТ 11262-80)	29,4 (ГОСТ 11262-80)
Относительное удлинение при разрыве, не менее %	700	700
Температура плавления, °С	+125 – +135	+125 – +135

3.1.2. Углеродные нанотрубки

В качестве наполнителей использовали углеродные нанотрубки (УНТ) [98], полученные на кобальт-молибденовом катализаторе (CoMo/MgO) при температуре 900°С с последующей отмывкой в растворе соляной или азотной кислоты при температуре 70-80°С.

В зависимости от содержания Co+Mo в катализаторе возможно получение двух типов углеродных нанотрубок: УНТ-1308 и УНТ-277. Если массовая доля Co+Mo в катализаторе составляет 0,5 мас.%, то нанотрубки обозначили как УНТ-1308(УНТ с удельной поверхностью 1308 м²/г). Увеличение концентрации активных металлов в катализаторе до 5 % позволяет получать нанотрубки (УНТ₅₀₀) и (УНТ₂₇₇) с удельной поверхностью 500 и 277 соответственно.

Таблица 3.1.2.

Основные технические характеристики УНТ

Наименование показателя	УНТ ₁₃₀₈	УНТ ₅₀₀	УНТ ₂₇₇
Удельная поверхность, м ² /г	1308	500	277
Удельное сопротивление, Ом·см	0,04	0,04	0,06

Насыпной вес, г/см ³	0,25	0,15	0,17
Химический состав, %	C > 90, O – 1-6, Cl < 1, Co < 5, Mo < 1		
Зольность, %	<5	<5	
Соотношение катализаторов Co+Mo/MgO	0,5/95	5/95	5/95

3.1.3. Углеродные нановолокна

Углеродные нановолокна, использованные в данной работе в качестве наполнителя, были получены на никелевом катализаторе, содержащем 50 мас.% оксида магния в соответствии с авторской методикой, разработанной профессором Раковым Э.Г. [204].

Таблица 3.1.3.

Основные технические характеристики УНВ

Наименование показателя	УНВ
Удельная поверхность, м ² /г	24
Удельное сопротивление, Ом·см	0,06-0,008
Насыпной вес, г/см ³	0,23
Химический состав, %	C > 85, O - 1-6, Cl < 1, Fe < 10
Зольность, %	<10

3.1.4. Сажа

В качестве наполнителя использовали концентрат сажи стандарт-класса Баско марки П1901/05-ПЭ, ТУ 2243-001-23124265-2000 (с изм. №1-6), производитель ООО НПФ «Барс-2». Используемые концентраты-универсального применения для окрашивания изделий (включая пленки) из ПЭВД, ПЭНД, ЛПЭНП, СЭВА, ПП, производимых методами экструзии, литья под давлением, выдувного формования [205].

Содержание сажи в концентрате, %	40
Содержание мела, %	-
ПТР, г/10 мин (21,6; 190°С)	41

Оптическая плотность	0,55
Насыпная плотность, г/см ³	0,64
Термостойкость, °С	260

Черные концентраты Баско содержат до 50% высококачественной печной сажи, они обладают хорошей укрывистостью и глубоким черным цветом. Черные концентраты общего назначения предназначены для окрашивания изделий из полиолефинов, получаемых экструзией, выдувным формованием или литьем под давлением, изготавливаются на основе ПЭВД и содержат 30 или 40% сажи. Ввод в неокрашенный полимер от 0,5 до 2 мас. %.

3.1.5. Фуллерен (C₆₀)

Фуллерены были одной из первых обнаруженных наночастиц. Фуллерены состоят из атомов углерода, связанных с тремя другими атомами углерода ковалентными связями. Наиболее распространенный фуллерен содержит 60 атомов углерода и иногда называется C₆₀. Ковалентные связи между атомами углерода делают фуллерены очень прочными, и атомы углерода легко образуют ковалентные связи с целым рядом других атомов. Фуллерены используются в композитах для увеличения прочности матриц [206].

Фуллерен, использованный в данной работе в качестве наполнителя, обладает следующими свойствами:

Химическая формула	C ₆₀
Молярная масса, а.е.м	720
Плотность, г/см ³	1.65
Температура плавления, °С	600
Кристаллическая структура	Гранецентрированная кубическая
Постоянная решётки	a = 1.4154 нм
Размер кристалла, нм	20 – 30
Удельная поверхность, м ² /г	48

3.1.6. Модификатор

В качестве модификатора для ПЭ был выбран Лапроксид 301Г - моноглицидиловый эфир 2-этилгексанола, производитель НПП «Макромер» г. Владимир.

Лапроксины — высокоэффективные модификаторы и разбавители диановых эпоксидных смол: ЭД-20, ЭД-16 и др. Лапроксины отличает низкая вязкость, хорошая совместимость с эпоксидными смолами, способность отверждаться по эпоксидным группам при использовании всех обычных отвердителей.

Низкомолекулярные монофункциональные Лапроксины обычно применяют для тех систем, где требуется минимальная вязкость или для создания высоконаполненных систем с хорошим смачиванием наполнителей.

В данной работе лапроксины использовались для улучшения совместимости полиолефинов с нанодобавками, а также для их более равномерного распределения в матрице. Свойства Лапроксида представлены в таблице 3.1.4. Формула 2-этил гексилглицидилового эфира:

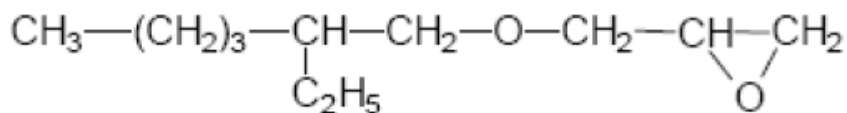


Таблица 3.1.4.

Показатели Лапроксида 301Г

Наименование показателя	Лапроксид 301Г ТУ 2225-049-10488057-2009
Функциональность	1
Массовая доля эпоксидных групп, %	17-22
Вязкость динамическая при 25 ⁰ С, МПа*с	3,0 – 5,0

3.1.7. Ткани для армирования полиэтилена

1) В настоящей работе используется базальтовая ткань марки БТ-13 для получения композитов на основе ПЭВП.

Характеристики базальтовой ткани БТ-13:

Толщина, мм	0.23
Поверхностная плотность, г/м ²	260
Плотность по основе, нитей/см	16
Плотность по утку, нитей/см	8
Разрывная нагрузка основы, Н/кг	1125
Разрывная нагрузка утка, Н/кг	784
Себестоимость, руб/м ²	89

2) В работе использована углеродная ткань Карбон 200 г/м Твил 2/2 3К из углеродных волокон, равноплотная.

Техническая информация:

Тип волокна	3К Угленить, 5 нитей/см
Поверхностная плотность, г/м ²	197
Тип плетения	саржевое 2/2 (твил)
Толщина, мм	0,22
Предел прочности, МПа	3530
Модуль упругости при растяжении, ГПа	230
Относительное удлинение, %	1,5
Себестоимость, руб/м ²	1975

3.2. Методы приготовления композиций и изготовление стандартных образцов

Гранулы полиэтилена, а также необходимые нанодобавки и модификатор взвешиваются на электронных весах с точностью до 0,1г. После этого они сыпаются в специальную емкость и перемешиваются с помощью мешалки с частотой вращения порядка 620 об/мин в течение 10 мин при комнатной температуре. Затем смесь загружается в экструдер.

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.

Стандартные образцы изготавливались на литьевой машине. В работе использована литьевая машина «KuASY 195/32-I» с номинальным объемом впрыска 63 см³, диаметром шнека 36 мм, ходом плиты 25 см, временем записания/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 первых зонах поддерживалась температура 170, 190 и 210 °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.

Для улучшения распределения малых количеств нанонаполнителя в полимере применялось ультразвуковое воздействие: предварительно в стакане перемешивается модификатор с нанонаполнителем с помощью стеклянной палочки, полученная паста подвергается ультразвуковой обработке в течение 10 минут с помощью погружного ультразвукового диспергатора марки "МОД МФ 91" с интенсивностью ультразвукового воздействия до 250 Вт/см², затем данная паста смешивается с гранулами ПЭ и экструдируется в двухшнековом экструдере. Техническая характеристика экструдера представлена в таблице 3.2.1. Рецептуры получаемых композиций представлены в таблице 3.2.2.

Таблица 3.2.1.

Техническая характеристика лабораторного экструдера

Показатель	Значение
Диаметр шнека, мм	30
Отношение длины к диаметру шнека, l/d	14,7
Производительность, кг/час	2,5- 5
Глубина нарезки, мм	7
Шаг нарезки, мм	15
Скорость вращения шнека, об/мин	150

Таблица 3.2.2.

Рецептуры получаемых композиций на основе ПЭВП

	Композиции	Количество нанодобавок в составе композиций (мас.%)
1.	ПЭ273 (исходный)	-
2.	ПЭ273+УНТ ₁₃₀₈	0,05; 0,1; 0,2
3.	ПЭ273+УНТ ₅₀₀	0,05; 0,1; 0,2
4.	ПЭ273+УНТ ₂₇₇	0,05; 0,1; 0,2
5.	ПЭ273+УНВ	0,05; 0,1; 0,2
6.	ПЭ273+сажа, 2 мас.%	-
7.	ПЭ273+Лапроксид, 1 мас.%	-
8.	ПЭ273+Лапроксид-0,5 мас.%+УНТ ₁₃₀₈	0,05; 0,1; 0,2
9.	ПЭ273+Лапроксид-0,5 мас.%+УНТ ₂₇₇	0,05; 0,1; 0,2
10.	ПЭ273+Лапроксид-1 мас.%+УНТ ₁₃₀₈	0,05; 0,1; 0,2
11.	ПЭ273+Лапроксид-1 мас.%+УНТ ₅₀₀	0,05; 0,1; 0,2
12.	ПЭ273+Лапроксид-0,5 мас.%+УНТ ₂₇₇	0,05; 0,1; 0,2
13.	ПЭснолен (исходный)	-

14.	ПЭснолен+ УНТ ₁₃₀₈	0,05; 0,1; 0,2
15.	ПЭснолен+ УНТ ₂₇₇	0,05; 0,1; 0,2
16.	ПЭснолен+ УНВ	0,05; 0,1; 0,2
17.	ПЭснолен +сажа, 2мас.%	-
18.	ПЭснолен+ Лапроксид-1 мас. %+УНТ ₁₃₀₈	0,05; 0,1; 0,2
19.	ПЭснолен+ Лапроксид-1 мас. %+УНТ ₅₀₀	0,05; 0,1; 0,2
20.	ПЭснолен+ фуллерен C ₆₀	0,5
21.	ПЭснолен+ Лапроксид-1 мас. %+ C ₆₀	0,01; 0,1; 0,2; 0,5

3.3. Методы испытаний и измерений

3.3.1. Определение показателя текучести расплава

Показателем текучести расплава термопластов является скорость течения (индекс расплава). Его определяют как массу вещества в граммах, проходящую через стандартное сопло в течение 10 минут при определенной температуре и нагрузке. Величина ПТР представляет собой одну точку на кривой течения. Этот показатель является единственной стандартизованной реологической характеристикой расплава. В настоящее время данный метод измерения текучести расплава упоминается в большом количестве источников: статей, диссертаций и пособий [207–210]. Количественным ориентиром для производителей труб обычно служит указываемый в сертификатах показатель текучести расплава (ПТР), который служит оценкой вязкости расплава при выбранной температуре и средней молекулярной массе.

Показатель текучести расплава полиэтилена и композиций на его основе определяли на капиллярном вискозиметре постоянных напряжений сдвига типа ИИРТ–М по ГОСТ [211] при следующих условиях:

Капилляр длиной $L = 8 \cdot 10^{-3}$ м, диаметром $D = 2,09 \cdot 10^{-3}$ м.

Температура 170, 190, 210 $\pm 0,5$ °С

Нагрузка 2,16; 5; 7,7 кг

Время прогрева материала – 5 мин.

Показатель текучести расплава рассчитывается по формуле:

$$ПТР = \frac{600 \cdot G}{t}, \text{ г/10 мин,}$$

где G – масса прутка, г; t – промежуток времени между последовательным срезанием прутков, сек.

Затем строили графики зависимости ПТР от температуры, нагрузки и концентрации нанодобавок.

3.3.2. Определение прочности образцов при деформации на изгиб

Определение прочности композитов при изгибе осуществлялось в соответствии с ГОСТ [212] методом двухопорного изгиба. Испытаниям подвергались образцы в форме брусков 55,5 x 6 x 4 мм при межопорном расстоянии в 40 мм. Предел прочности при изгибе рассчитывали по уравнению:

$$\sigma_{и} = 1,5 (Pa)/(bc^2),$$

где $\sigma_{и}$ – предел прочности при изгибе (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.

3.3.3. Определение ударной вязкости образцов по Шарпи

В данной работе ударную вязкость по Шарпи (УВШ) определяли в соответствии с ГОСТ [213]. 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 определяли как среднее из десяти экспериментов, проведенных для каждого образца.

3.3.4. Определение прочностных показателей композиций полиэтилена при низких температурах

Для проверки морозостойкости образцов их выдерживали при температуре минус 30°C в течение 100 суток с последующим измерением их ударной вязкости по Шарпи.

В данной работе использовалась морозильная камера Vestfrost AB 396 (Дания).

Технические характеристики морозильной камеры следующие:

Автономное сохранение холода.....	до 28 ч
Мощность замораживания.....	до 6 кг/сутки
Минимальная температура в морозильной камере.....	-18 °С
Дополнительные возможности.....	суперзаморозка
Общий объём.....	282 л
Габариты (Ш*Г*В).....	102*60*85 см
Управление.....	электромеханическое
Размораживание морозильной камеры.....	ручное

3.3.5. Определение прочностных характеристик композиционных материалов при разрыве

Напряжение и относительное удлинение образца, соответствующее его разрыву, определяли по ГОСТ 11262-80 [214]. Указанные параметры определяли на разрывной машине при скорости деформирования, равной 50 мм/мин, образца в форме лопатки с геометрическими параметрами 50 x 6 x 4 мм. 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, мм

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. Изучение устойчивости полимерных композитов к действию УФ излучения

Испытания проводили в камере марки ORMALAB (Италия), снабженной лампой, излучающей волны в диапазоне 290-320 нм. Интенсивность облучения составляла около 500 Вт/м². В облучаемой области образцы находились на расстоянии 20 см от лампы. После выдержки образцов в камере были

исследованы физико-механические свойства образцов (ударная вязкость, прочность при изгибе, прочность при разрыве и относительное удлинение).

3.3.7. Определение термической устойчивости образцов методом ТГА

ТГА позволяет измерять величину изменения веса материала либо в зависимости от повышения температуры, либо в изотермических условиях в зависимости от времени, в атмосфере азота, гелия, воздуха, других газов или в вакууме. Масса образца может находиться в диапазоне от 1 мг до 150 мг. Образцы веса более 10 мг, являются предпочтительными, но достоверные результаты иногда можно получить на 1 мг вещества.

В работе был использован термогравиметрический анализатор фирмы Mettler Toledo (Швейцария). Параметры испытаний были установлены следующими:

- Скорость нагрева – 10 °С/мин
- Скорость потока газа – 50 мл/мин
- Диапазон температуры – 25-600 °С
- Идеальный вес образца – от 15 до 30 мг

Испытание в потоке инертного газа (в данной работе–азот) позволяет характеризовать термостойкость или термостабильность образцов.

3.3.8. Исследование структуры образцов полимерных композиционных материалов

В работе структуру полимеров исследовали методом микроскопии при помощи электронного сканирующего микроскопа фирмы Phenom Prox (Нидерланды). Максимальное увеличение 130000x; разрешение 14 нм; ускоряющее напряжение 5, 10, 15 кВ. Электронный микроскоп имеет единую платформу Phenom proX, благодаря которой все процессы могут быть автоматизированы с помощью пакета Pro Suite. Он состоит из специальных прикладных программ, позволяющих выделить максимум информации из изображения. Таким образом, с его помощью могут быть изучены все свойства образцов. Управление посредством сенсорного экрана и современного джойстика обеспечивает удобную и быструю работу, а также точную

навигацию. Переключение в электронный режим полностью автоматизировано и происходит при нажатии всего лишь одной кнопки. Для последующей работы и анализа полученные изображения можно сохранять на флэш-карту памяти USB 2.0 или на рабочий компьютер.

3.3.9. Реологические исследования и определение энергии активации вязкого течения композиций 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 обычно 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:

$$\tau = Fr / (2SkL),$$

где Sk – площадь рабочей камеры ($Sk = 0,715 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2$); 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 ($R = 5$ 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 (8,134 дж/мол К); 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 $E = R \tan \alpha$.

При определении энергии активации вязкого течения получали зависимости вязкости при температурах от 170 до 210°C через каждые 20 градусов.

3.3.10. Определение теплостойкости образцов по Вика

Эти испытания дают значение температуры, при которой пластик начинает быстро размягчаться. Круглую иглу с плоским концом, имеющую площадь поперечного сечения 1 мм², внедряют в поверхность пластикового испытуемого образца при определенной нагрузке, и температура повышается с равномерной скоростью. Теплостойкость по Вика (температура размягчения) является температурой, при которой проникновение иглы достигает 1 мм. В настоящей работе определение теплостойкости образцов по Вика было выполнено в соответствии с ГОСТ 15088-83.

3.3.11. Определение коэффициента линейного термического расширения (КЛТР) композиционных материалов

Коэффициент теплового расширения является свойством материала, свидетельствующий о том, в какой степени материал расширяется при нагревании. Главным методом, используемым для определения теплового расширения, является дилатометрия. Истинный КЛТР определяется по

наклону касательной к кривой относительного изменения длины образца от температуры. Величиной истинного КЛТР обычно пользуются в том случае, если требуется знание коэффициента расширения при данной температуре. Средним КЛТР в заданном интервале температур называется отношение длины образца к заданному интервалу изменения температуры. В данной работе для определения КЛТР изготовлены образцы в виде брусков с длиной 50 мм, шириной 6 мм и высотой 4 мм. При дилатометрических измерениях коэффициент теплового расширения α определяется по формуле:

$$\alpha = 1/L_0 \cdot \Delta L/\Delta t, \text{ град}^{-1}$$

где L - длина образца при температуре t, ΔL - изменение длины образца при изменении его температуры на Δt .

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

3.3.13. Изготовление армированных тканями композиций методом прессования

Изготовление армированных композиций проводили на лабораторном прессе при температуре 180°C. Прессование композитов происходило в течение 5 минут при давлении 40 кгс/см², 5 минут при давлении 80 кгс/см², 5 минут при давлении 120 кгс/см², 5 минут при давлении 150 кгс/см². После этого композиционный материал охлаждался в ванне с холодной водой в течение 10 минут. После прессования получили армированные тканью композиты с толщиной около 0,8-1,5 мм. Подготовка образцов к испытаниям проведена с помощью специального ножа и образцы получены в виде лопаток.

3.3.14. Определение прочности и деформации при растяжении

Из пластинки исследуемого армированного образца специальным фигурным ножом с длиной рабочей части 26 мм и шириной 5 мм на гидравлическом прессе вырубали двусторонние лопатки. Ширину и длину

рабочей части лопатки после вырубки дополнительно не контролируют, так как эти величины определяются размерами ножа. Перед началом испытаний с помощью толщинометра измеряли толщину (мм) рабочей (узкой) части лопатки. Толщину образца рассчитывали, как среднеарифметическое значение не менее 3 измерений.

Прочность при растяжении определяли на лабораторном приборе Tiratest-2150 (Германия) со скоростью 1 мм/мин. Перед началом работы на разрывной машине необходимо на блоке испытания установить в нужное положение верхний и нижний ограничитель движения траверсы. Затем отпустить арретир и включить электрический блок управления. Прочность показывается на блоке в единицах Ньютона (N), а относительное удлинение в миллиметрах (мм).

3.3.15. Термомеханический анализ (ТМА)

Термический механический анализ — аналитический метод, в котором деформация образца определяется при статической нагрузке как функция температуры при проведении определенной температурной программы [215].



Рис. 3.3.15.1. Термомеханический анализатор Q400

В работе для регистрации термомеханических кривых был использован прибор для термомеханических исследований, разработанный фирмой TA Instruments (США), модели Q400. Внешний вид прибора представлен на рисунке 3.3.15.1.

Данный прибор позволяет регистрировать изменение линейных размеров образца при использовании различных температурных режимов (нагрев, выдержка, охлаждение) в сочетании с разными режимами деформации

(расширение, пенетрация, растяжение, сжатие, трехточечный изгиб). Основные технические характеристики прибора приведены в таблице 3.3.15.1.

Таблица 3.3.15.1.

Основные технические характеристики ТМА Q400

Диапазон температур, °С	От -150 до 1000
Точность измерения, %	±0,1
Диаметр зонда, мм	2,8
Максимальный размер образца, мм	25
Диапазон нагрузок, Н	0,001-2
Скорость нагрева, °С/мин	0,1-200
Используемые атмосферы	Инертная, окислительная, реакционная

Основными конструктивными элементами термомеханического анализатора являются держатель образца, толкатель, стержень, задающий нагрузку на образец (зонд), нагревательный элемент (печь) и система регистрации сигнала (датчик перемещения — LVDT).

Принципиальная схема термомеханического анализатора представлена на рисунке 3.3.15.2.

В настоящей работе в качестве образцов для снятия термомеханических кривых были использованы таблетки с плоскопараллельными поверхностями диаметром 6 мм и высотой 2 мм, изготовленные на лабораторном гидравлическом прессе марки Silfradent 660 (Италия).

Предварительно подготовленный образец помещается в измерительную камеру анализатора так, чтобы центры образца и измерительной ячейки находились на одной общей оси. Далее образец нагружается опусканием верхнего плеча держателя с зондом (нагрузка на образец составляет 100 г) строго по центру измеряемого образца. После нагружения измерительная камера закрывается и с помощью программного обеспечения ТМА создается файл, содержащий информацию об измерении: первоначально измеренной толщине образца, нагрузке на образец, температурной программе измерения

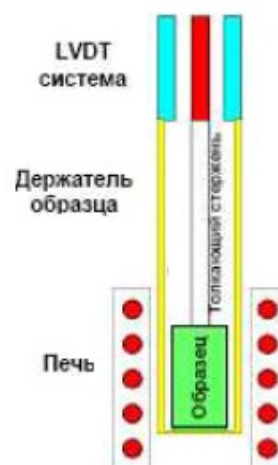


Рисунок 3.3.15.2. Принципиальная схема ТМА

(нагрев производился в условиях линейного возрастания температуры со скоростью $3^{\circ}\text{C}/\text{мин}$). После запуска программы измерения датчик регистрации сигнала, непосредственно связанный с зондом, регистрирует все деформации образца, происходящие в процессе нагревания и преобразует их в электрический сигнал. Все результаты измерения записываются в ранее созданный файл, строится термомеханическая кривая, представляющая собой график зависимости относительной деформации образца в процентах от температуры. По окончании измерения измерительную ячейку охлаждают до комнатной температуры и извлекают образец из держателя.

По полученным термомеханическим кривым в дальнейшем возможно определение температур фазовых переходов как точек пересечения касательных двух участков кривой ТМА до и после излома на кривой.

3.3.16. Испытания на сжатие и релаксацию напряжения

3.3.16.1. Испытания на сжатие

Испытания на сжатие и релаксацию напряжения, проведенные в рамках данной работы, осуществлялись на приборе для микромеханических испытаний конструкции Дубова-Регеля в режиме одноосного сжатия на образцах размером $4\times 4\times 6$ мм с плоскопараллельными гранями. Внешний вид прибора показан на рисунке 3.3.16.1.

Прибор позволяет проводить испытания в вакууме и инертной среде при температурах до 1500°C и при скоростях деформирования от 12 до $9,15\cdot 10^{-5}$ мм/мин. Сжимающее осевое усилие при проведении испытаний создается между двумя цилиндрическими стержнями, верхний из которых связан с электродвигателем и может приводиться в возвратно-поступательное движение, а нижний служит для передачи усилий на силоизмеритель. Напряжения, действующие на образец, измеряются с помощью фотоэлектрооптического динамометра, показания которого преобразуются в электрический сигнал и регистрируются с помощью гальванометра.



Рисунок 3.3.16.1. Релаксометр конструкции Дубова-Регеля

Испытания на сжатие проводились на образцах размером $4 \times 4 \times 6$ мм при комнатной температуре. Первоначально на подготовительной стадии с помощью программного обеспечения прибора создается файл, в который заносятся данные о предварительно измеренных геометрических размерах образца, площади его поперечного сечения, температуре и скорости деформирования при проведении испытания. Все последующие результаты измерения также записываются в созданный файл.

После подготовительной стадии образец помещается на нижний цилиндр релаксометра так, чтобы центральные оси образца и цилиндра совпадали. Верхний цилиндр релаксометра приводится в движение с помощью электродвигателя и опускается до касания его с образцом. Момент соприкосновения обнаруживается по отклонению шкалы гальванометра. После соприкосновения верхнего цилиндра с образцом последний разгружается, доводя отклонение шкалы гальванометра до нуля.

Далее для регистрации кривой сжатия верхний цилиндр релаксометра приводится в движение с помощью электродвигателя, образец нагружается со скоростью $0,187$ мм/мин. Кривая сжатия, представляющая собой зависимость величины напряжения от относительной деформации образца, регистрируется автоматически и записывается в ранее созданный файл. Испытание проводится до загиба кривой сжатия, т.е. до достижения значения напряжения, соответствующего пределу вынужденной эластичности материала. По окончании испытания образец следует разгрузить и извлечь из прибора.

По полученным кривым сжатия определяется модуль упругости E и предел вынужденной эластичности σ_y для исследованного материала.

Модуль упругости при сжатии E , МПа, вычисляют по формуле (1) на основании двух выбранных значений относительной деформации:

$$E = \frac{\sigma_2 - \sigma_1}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}, \quad (1)$$

где σ_1 — напряжение, соответствующее относительной деформации ε_1 , а σ_2 — напряжение, соответствующее относительной деформации ε_2 .

Предел вынужденной эластичности σ_y , МПа, определяется как точка пересечения касательных к двум участкам кривой сжатия [216].

3.3.16.2 Испытания на релаксацию напряжения

При проведении испытаний при комнатной температуре после установки образца и достижения нулевого значения шкалы гальванометра образцу путем опускания верхнего цилиндра релаксометра придавалась деформация, величина которой, поддерживаемая постоянной в течение всего опыта, составляла 3%. Сразу после достижения заданного значения деформации нагружение прекращалось и начиналась регистрация кривой релаксации напряжения при постоянной величине деформации.

Продолжительность испытания на релаксацию напряжений составляла 3 часа, экспериментальные данные регистрировались автоматически с помощью программного обеспечения прибора. После окончания опыта прибор охлаждался до комнатной температуры, образец разгружался и извлекался из зоны проведения испытаний.

3.3.17. Определение плотности и степени кристалличности

Плотность определяли на образцах размером 4×4×6 мм методом гидростатического взвешивания на аналитических весах в соответствии с ГОСТ 15139-69.

Сущность метода заключается в сравнении масс одинаковых объемов испытуемого вещества и жидкости известной плотности (в нашем случае этилового спирта), называемой рабочей жидкостью. Плотность рабочей

жидкости была определена ареометром и составляла $\rho_{ж} = 0,811 \text{ г/см}^3$. Для проведения испытания была использована та же серия образцов, что и для испытаний на релаксацию напряжения.

Изначально определяют массу образца M_1 , взвешивая его с точностью до 0,0001г. Далее устанавливают подставку со стаканом, наполненным рабочей жидкостью, на столик весов; испытуемый образец с помощью проволоки-подвески подвешивают к коромыслу весов. После этого образец опускают в стакан с жидкостью до полного его погружения, не касаясь стенок и дна сосуда и следя за тем, чтобы на нем не было пузырьков воздуха, и проводят гидростатическое взвешивание, определяя массу M_2 . Затем образец снимают с подвески, подвеску опускают в стакан с жидкостью (подвеска при этом не должна касаться стенок и дна стакана) и производят взвешивание, таким образом определяют массу M_3 . По данным взвешивания массу жидкости известной плотности M_7 в г, объем которой равен объему образца, вычисляют по формуле (2).

$$M_7 = M_1 - (M_2 - M_3), \quad (2)$$

где M_1 — масса образца в воздухе в г; M_2 — масса образца с подвеской в жидкости в г; M_3 — масса подвески в жидкости в г. Плотность испытуемого образца ρ_t в г/см^3 вычисляют по формуле (3) [217]:

$$\rho_t = \frac{M_1}{M_7} \cdot \rho_{ж} \quad (3)$$

По определенным значениям плотностей была определена приблизительная ориентировочная величина степени кристалличности α испытанных образцов по формуле:

$$\alpha = \frac{\rho_{кр}}{\rho} \cdot \frac{\rho - \rho_{ам}}{\rho_{кр} - \rho_{ам}}, \quad (4)$$

где $\rho_{ам}$ — плотность абсолютно аморфного полимера, ρ — плотность анализируемого образца, $\rho_{кр}$ — плотность идеального кристалла [72].

Плотность абсолютно аморфного полиэтилена и плотность идеального кристалла были определены с помощью ЭВМ программы "Каскад" (ИНЭОС

РАН). Данные величины равны соответственно $\rho_{\text{ам}} = 0,884 \text{ г/см}^3$ и $\rho_{\text{кр}} = 1,0096 \text{ г/см}^3$.

3.3.18. Дифференциальная сканирующая калориметрия

Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) представляет собой метод, используемый для исследования реакции полимеров при нагревании. Метод ДСК может быть использован для изучения плавления кристаллического полимера или стеклования. ДСК установка состоит из измерительной камеры и компьютера. Две чашки нагреваются в измерительной камере. Первая чашка содержит исследуемый материал, а вторая, как правило, пустая и используется в качестве эталона. Компьютер используется для контроля температуры и регулирует скорость, при которой температура чашек изменяется. Типичная скорость нагрева составляет около 10° С/мин . В настоящей работе был использован прибор ДСК марки DSC 204 F1Phoenix®(Германия). К параметрам испытания относятся следующие;

- Этап прохождения образцов при испытании – плавление-кристаллизация-плавление.
- Диапазон температуры – от 25 – до 150° С .
- Скорость нагревания – 10° С/мин .
- Скорость охлаждения – 10° С/мин .

Степень кристалличности образцов определяют с помощью следующего уравнения: $\alpha = (\Delta H / \Delta H_{\text{ст}}) \cdot 100, \%$,

где термин $\Delta H_{\text{ст}}$ - стандартное значение, которое представляет собой теплоту плавления 100% кристаллического полимера (293 Дж/г для ПЭВП). ΔH – теплота плавления исследуемого образца.

3.3.19. Изучение стойкости армированных материалов к растрескиванию под действием внешней среды

Определение стойкости к растрескиванию под действием внешней среды (ESCR) полиолефинов представляет собой оценку внутренних трещин в матрице полимера, которые появляются за счёт растягивающих напряжений. Эти трещины, как правило, начинаются с микроскопических дефектов и

распространяются в кристаллических областях полимерной структуры. В настоящей работе был использован стандарт ASTM F1473 для определения величины ESCR полиэтилена. Этот метод используется в США для тестирования класса материалов ПЭ трубы, которые демонстрируют высокие значения ESCR, так как этот тест обычно обеспечивает более быстрые результаты. Типичные условия испытания 80 °С воздух и нагрузка 2,4 МПа. Схема этого метода испытания показана на рисунке 3.3.19.1. Образцы вырезаются непосредственно из трубы или из формованной пластинки. Обычно используют образцы в виде пластин или лопаток размером 10x25x100 мм. Делают один надрез в испытуемом образце, который действует в качестве начала зарождения трещины.

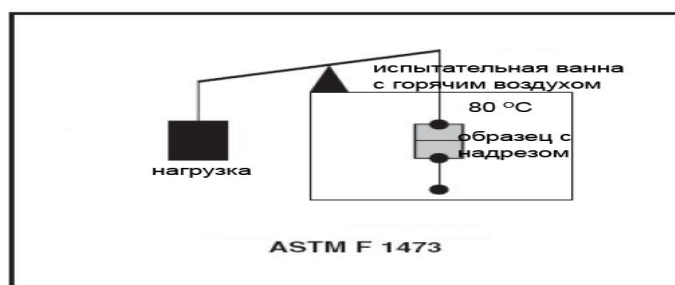


Рис.3.3.19.1. Прибор для испытания стойкости полиэтилена к растрескиванию под действием окружающей среды

Глубина надреза зависит от толщины образца, типичные глубины надреза 138 мкм на лицевой стороне и 40 микрон с каждой стороны. Деформация во времени записывается для каждого образца.

3.3.20. Определение стойкости полиэтилена к растрескиванию под напряжением

Сущность метода состоит в определении времени до разрушения полиэтилена под напряжением в поверхностно-активной среде при заданной деформации изгиба. Стойкость полиэтилена к растрескиванию определяют на образцах, вырубленных из пластин, которые изготавливаются по режиму прессования, предусмотренному в стандартах и технических условиях на полиэтилен. В данной работе подготовка образцов проведена в соответствии с ГОСТ 13518-68. Держатель с образцами помещают в термошкаф при

температуре +80 °С. Для наблюдения трещин поверхность образцов снимали на микроскопе при увеличении 250 раз через каждые сутки.

3.3.21. Рентгенофазовый анализ (РФА)

Исследования состава образцов методом рентгеновской дифракции выполнено на дифрактометре Bruker D8 Advance, оборудованном никелевым β -фильтром и системой управляемых щелей для монохроматизации ($\lambda[\text{CuK}\alpha]=1.5418 \text{ \AA}$) и позиционно-чувствительным детектором LynxEye, в угловом диапазоне 4-40° с шагом 0.02° по углу 2θ . Все расчеты проведены с помощью программы EVA [Bruker AXS GmbH, DIFFRAC.EVA, Bruker AXS GmbH, Karlsruhe, Germany, 2011.]

4. Результаты и их обсуждение

4.1. Реологические свойства композитов на основе ПЭВП и нанодобавок

Реологические свойства расплавов наполненных полимеров имеют важное значение при выборе оптимальных условий переработки. Вязкость расплавов, а также температура текучести T_T полимеров существенно зависят от концентрации наполнителя и формы его частиц. При этом, если в расплаве формируется структура, образованная частицами наполнителя, то реологические свойства определяются в значительной мере этой структурой. Собственные реологические свойства полимерной матрицы также играют первостепенную роль и по-разному сказываются на реологическом поведении наполненной различными наполнителями системы.

В работе изучалось изменение реологических характеристик композиции ПЭВП разных марок при введении нанонаполнителей.

На примере ПЭВП 273 на диаграммах 4.1.1.-4.1.3. показано изменение ПТР с увеличением температуры от 170 до 210⁰С для композиций, содержащих нанотрубки и нановолокна с концентрацией 0,05; 0,1 и 0,2 мас. % с удельной поверхностью ($S_{уд}$) 1308, 277 и 24 м²/г.

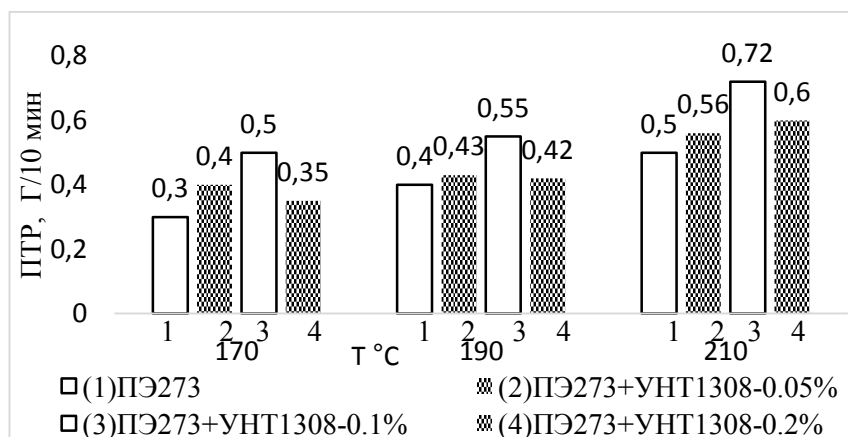


Диаграмма 4.1.1. Показатель текучести расплава композиций ПЭВП 273+УНТ₁₃₀₈

Как видно из представленных диаграмм, при всех изученных температурах ПТР возрастает до концентрации 0,1 мас. % для всех нанодобавок, а затем идет его снижение.

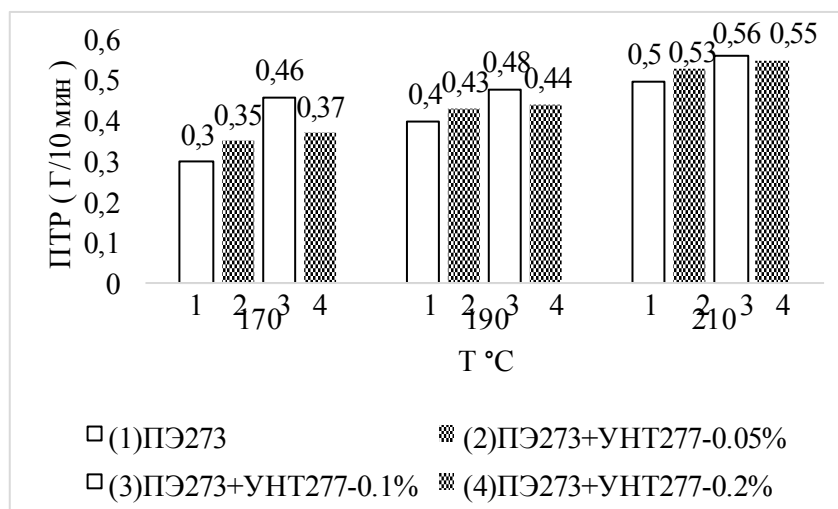


Диаграмма 4.1.2. Показатель текучести расплава композиций ПЭВП 273+УНТ₂₇₇

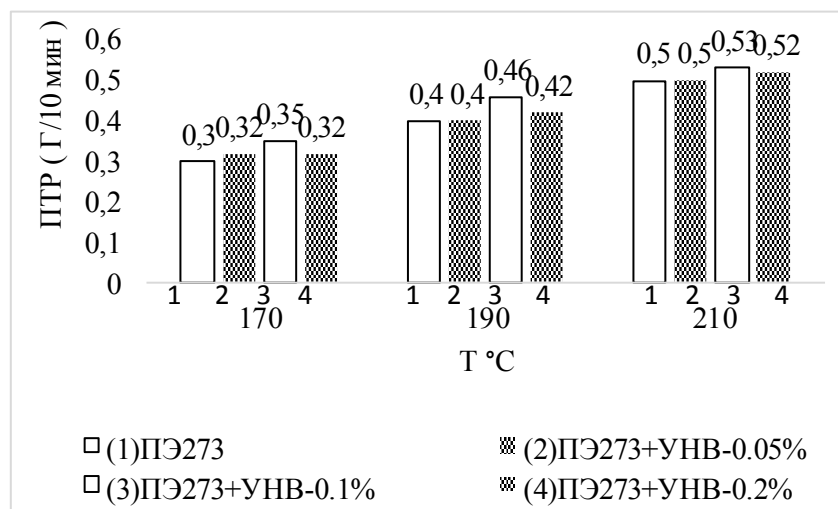


Диаграмма 4.1.3. Показатель текучести расплава композиций ПЭВП 273+УНВ

На диаграммах 4.1.4. и 4.1.5. показано изменение ПТР на примере композиций ПЭВП с УНТ₁₃₀₈ при введении модификатора Лапроксида (ЛС) в концентрациях 0,5 и 1 мас. %. Как видно из полученных данных, введение 1 мас. % ЛС в большей степени влияет на увеличение ПТР композиций.

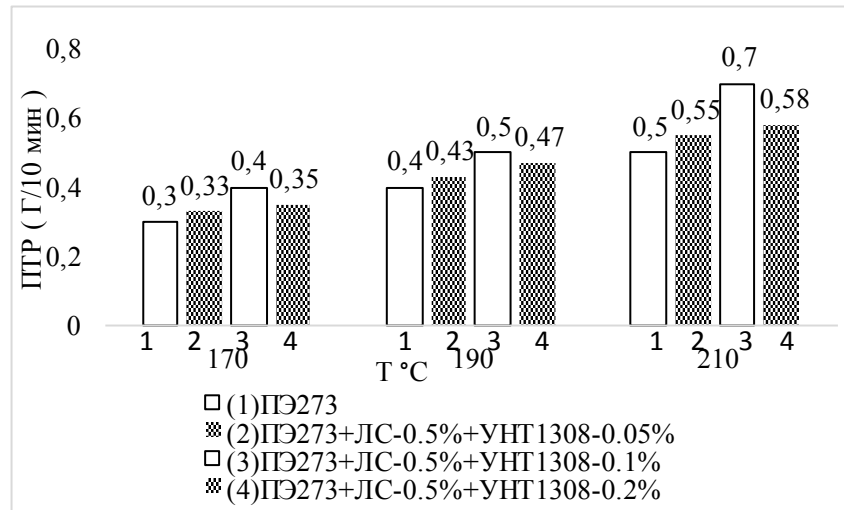


Диаграмма 4.1.4. Показатель текучести расплава композиций

ПЭВП 273 + УНТ₁₃₀₈ + Лапроксид (0,5 мас. %)

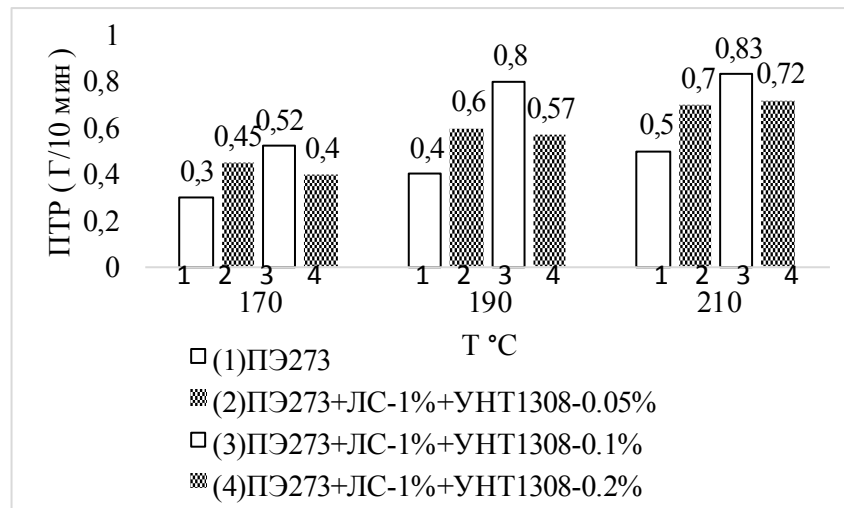


Диаграмма 4.1.5. Показатель текучести расплава композиций

ПЭВП 273 + УНТ₁₃₀₈ + Лапроксид (1 мас. %)

Такая же закономерность изменения ПТР при введении 1 мас. % ЛС наблюдается и для других композиций.

На диаграммах 4.1.6. и 4.1.7. представлены сравнительные значения ПТР при введении УНТ с концентрацией 0,1 мас. % и удельной поверхностью УНТ 1308, 500 и 277 м²/г, а также для композиций с сажей 2 мас. % и УНВ 0,1 мас. %. при температуре 190⁰С. Для сравнения представлены ПТР композиций с модификатором Лапроксидом 301Г в количестве 1 мас. %.

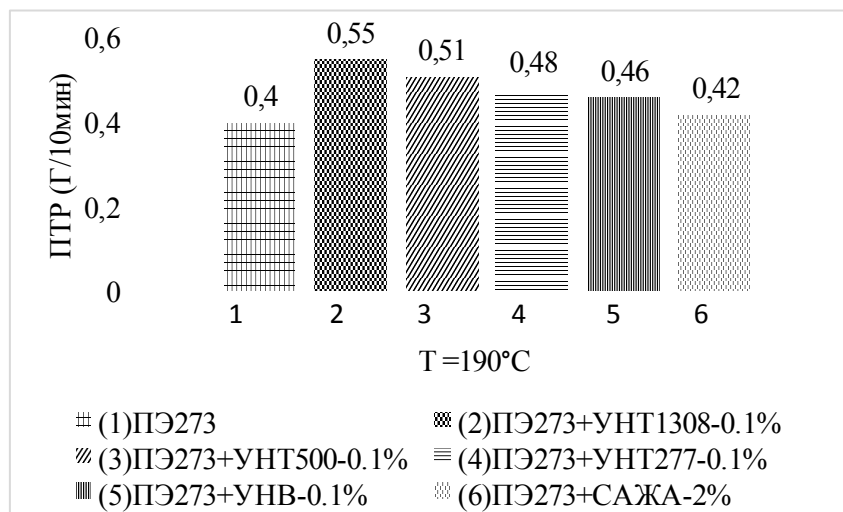


Диаграмма 4.1.6. ПТР композиций ПЭВП 273 + УНТ₁₃₀₈, УНТ₅₀₀ и УНТ₂₇₇, с сажей и УНВ

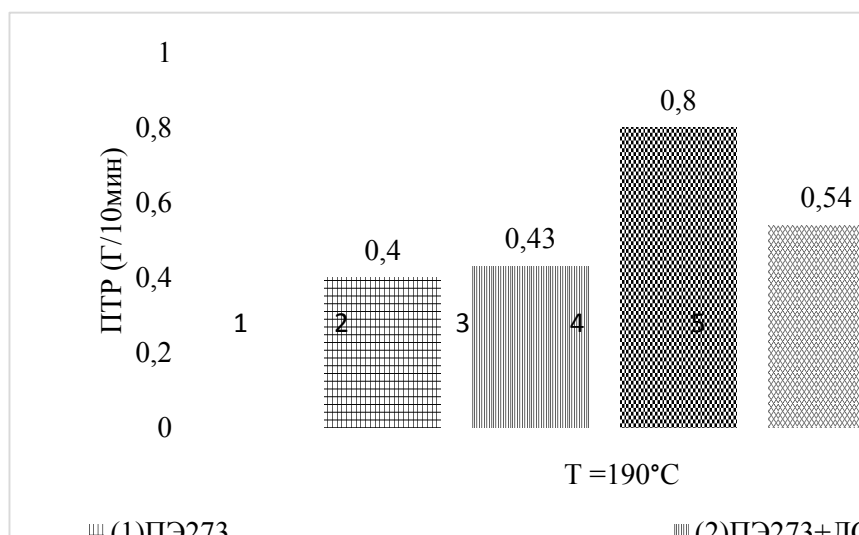


Диаграмма 4.1.7. ПТР композиций на основе ПЭВП 273 с модификатором ЛС

Сравнение диаграмм 4.1.6. и 4.1.7. показывает, что увеличение ПТР в 2 раза происходит для КМ ПЭВП 273+УНТ₃₀₈+Лапроксид 1 мас. % по сравнению с исходным ПЭВП от 0,4 до 0,8 г/10мин и на 45% по сравнению с композицией без Лапроксида.

В таблице 4.1.1. приведены сравнительные значения ПТР для композиций с оптимальной концентрацией добавок и модификатора ЛС.

Таблица 4.1.1.

Сравнительные показатели ПТР композиций ПЭВП 273

Композиции	ПЭВП	ПЭВП	ПЭВП	ПЭВП	ПЭВП	ПЭВП	ПЭВП	ПЭВП
		+	+	+	+	+	+	+
T °C		УНТ ₁₃₀₈ 0,1%	ЛС-1% +	УНТ ₂₇₇ 0,1%	ЛС-1% +	ЛС-1% +	УНВ- 0,1%	сажа-2%
			УНТ ₁₃₀₈ 0,1%		УНТ ₂₇₇ 0,1%	УНТ ₅₀₀ 0,1%		
170	0,3	0,5	0,52	0,46	0,48	0,5	0,35	0,3
190	0,4	0,55	0,8	0,48	0,51	0,54	0,46	0,42
210	0,5	0,72	0,83	0,56	0,64	0,7	0,53	0,5

Показано, что наибольшее увеличение ПТР при T=190°C происходит в композиции ПЭВП 273 при введении УНТ с удельной поверхностью 1308 м²/г: от 0,4 для исходного ПЭВП до 0,55 для композиций без модификатора и до 0,8 г/10 мин - с модификатором. Для композиций с сажей это увеличение не существенно (от 0,4 до 0,42 г/10мин), что подтверждает преимущественное применение (в частности для труб) композиций на основе ПЭВП с использованием углеродных нанотрубок взамен сажи.

В настоящее время ПЭ класса 100, являясь одним из основных материалов для изготовления трубопроводов различного назначения, занимает одно из ведущих мест среди термопластов по разнообразию получаемых на его основе материалов. ПЭ 100 (в нашей работе это ПЭВП марки Снолен) обладает хорошими технологическими свойствами. Считается, что несмотря на высокую вязкость расплава (ПТР находится в диапазоне 0,2–0,5 г/10 мин), наличие в расплаве более низкомолекулярной фракции играет роль смазки и облегчает экструзию полимера.

На диаграмме 4.1.8. показано, что введение нанотрубок с удельной поверхностью 1308 м²/г при содержании 0,1 мас. % позволяет увеличить ПТР композитов на основе ПЭВП Снолен при содержании нанодобавок 0,1 мас. %.

Интересно отметить, что при температуре 170 °C и 190 °C введение УНТ₁₃₀₈ (0,1 мас. %) повышает ПТР композитов практически в 2 раза по сравнению с исходным полиэтиленом.

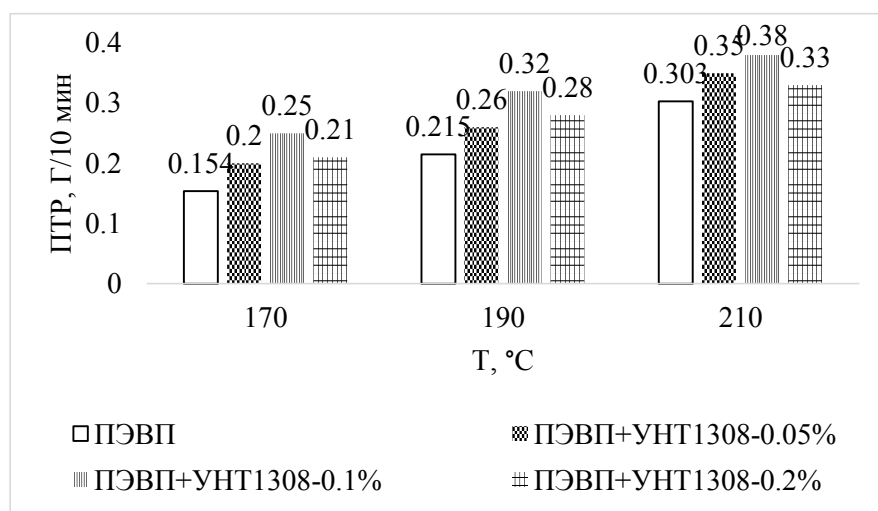


Диаграмма 4.1.8. Показатель текучести расплава композиций
ПЭВП Снолен + УНТ₁₃₀₈

ПТР композитов на основе ПЭВП Снолен при введении нанотрубок с удельной поверхностью 277 м²/г представлены на диаграмме 4.1.9. Наполнение ПЭВП УНТ₁₃₀₈ более эффективно, чем наполнение УНТ₂₇₇.

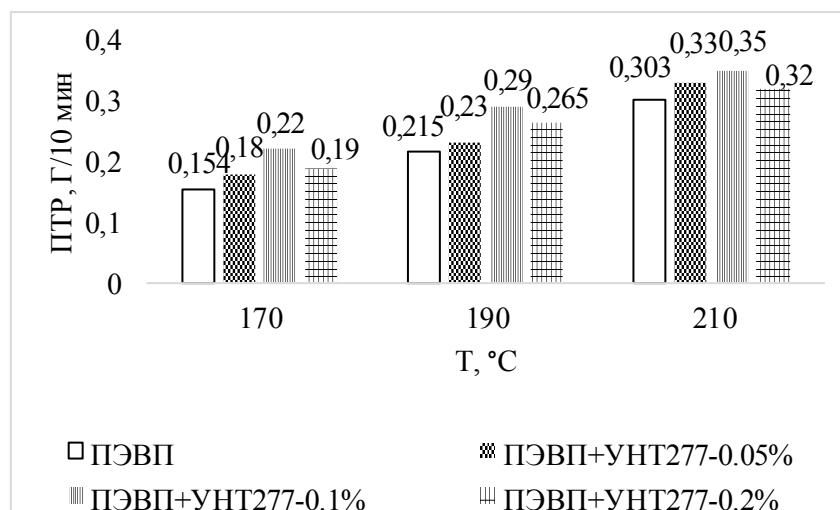


Диаграмма 4.1.9. Показатель текучести расплава композиций
ПЭВП Снолен + УНТ₂₇₇

Наполнение ПЭВП нановолокнами не приводит к существенному повышению ПТР композитов, что видно из диаграммы 4.1.10.

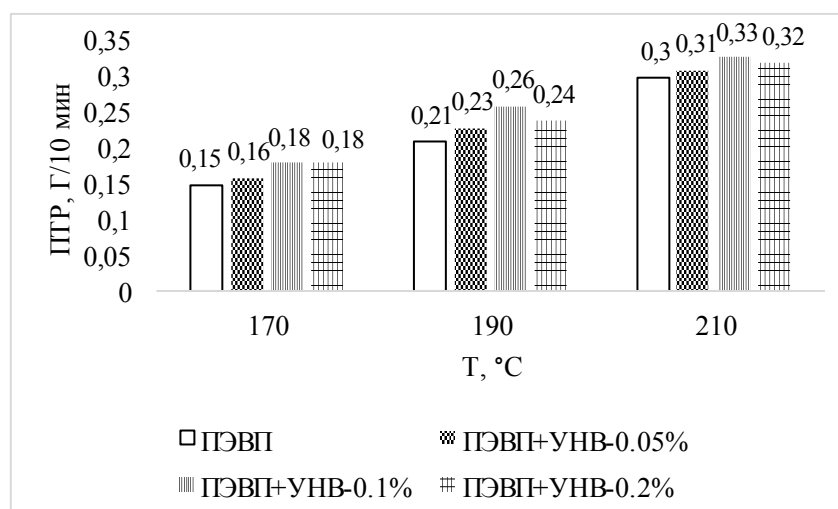


Диаграмма 4.1.10. Показатель текучести расплава композиций
ПЭВП Снолен + УНВ

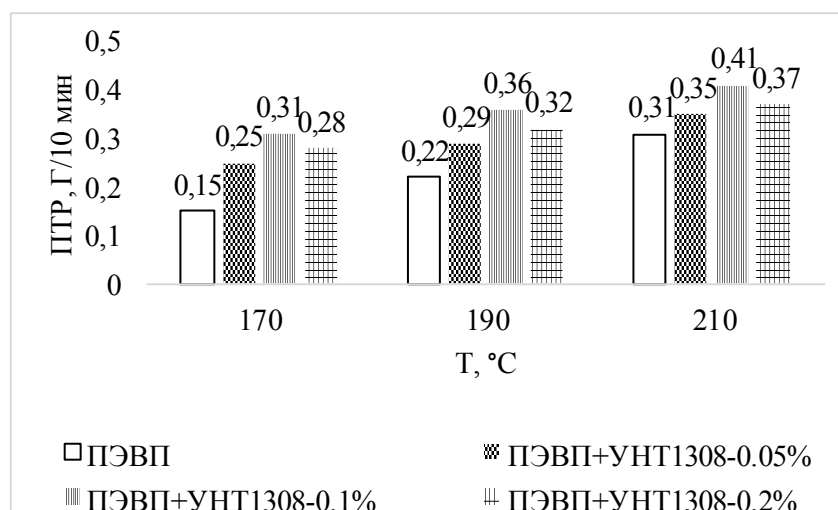


Диаграмма 4.1.11. Показатель текучести расплава композиций
ПЭВП Снолен+Лапроксид (1 мас. %) + УНТ₁₃₀₈ (УЗ)

Из диаграммы 4.1.11. видно, что УЗ обработка при получении композиций с ЛС на основе ПЭВП Снолен и нанотрубок позволяет увеличить ПТР. При введении ЛС и УНТ₁₃₀₈ (0,1 мас. %) в ПЭВП наблюдается повышение значений ПТР (с 0,21 до 0,36 г/10мин). Этот эффект также обнаружен при введении в ПЭВП+УНТ₅₀₀ с УЗ обработкой (диаграмма 4.1.12.). В работе показано, что наполнение сажей не эффективно с точки зрения увеличения ПТР композитов.

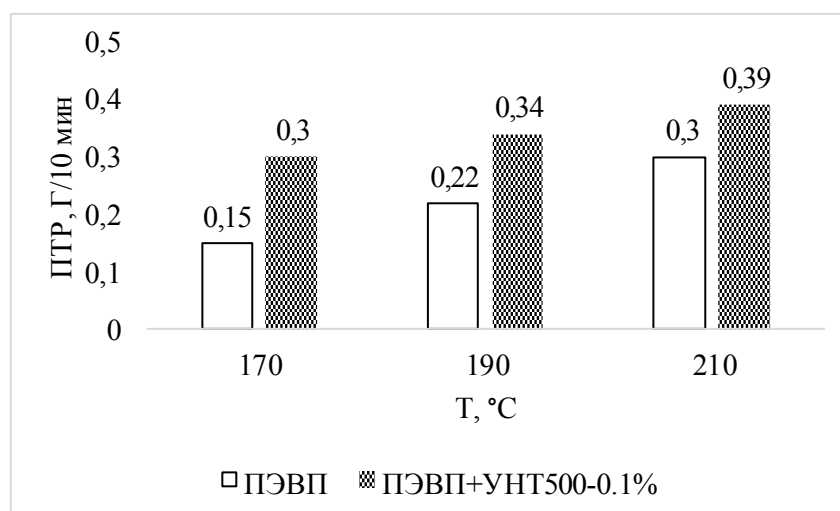


Диаграмма 4.1.12. Показатель текучести расплава композиций ПЭВП Снолен+Лапроксид (1 мас. %) +УНТ₅₀₀ (УЗ)

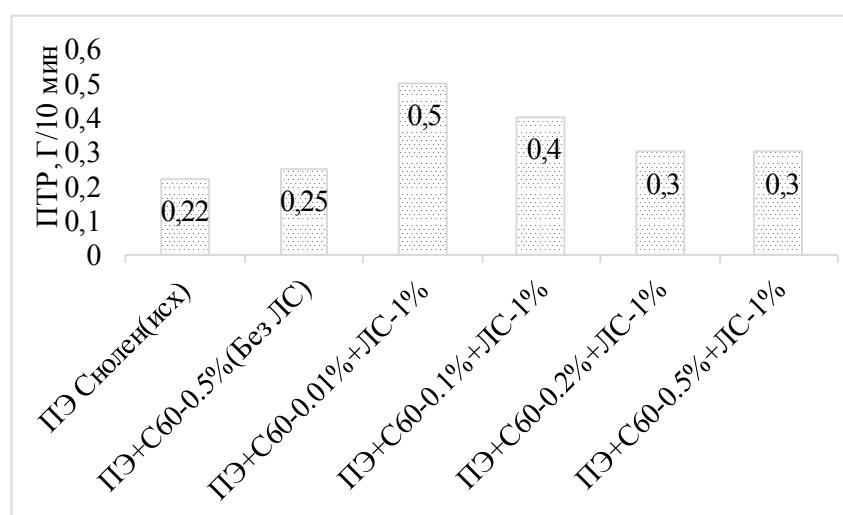


Диаграмма 4.1.13. Показатель текучести расплава композитов на основе ПЭВП Снолен

На диаграмме 4.1.13. показаны значения ПТР композитов на основе ПЭВП Снолен и фуллерена С60 (концентрации: 0,01; 0,1; 0,2; 0,5 мас %). Введение фуллерена С60 уже в концентрации 0,01мас. % и модификатора приводит к двухкратному повышению значения ПТР композита. Однако при повышении степени наполнения С60 до 0,5 мас. % величина ПТР снижается, причем значения ПТР композитов, наполненных С60 в концентрации 0,2% и 0,5%, практически одинаковы.

В работе изучены реологические характеристики разрабатываемых нанокмозитов. Реологические свойства расплава полимерного материала влияют на физико-механические свойства получаемых изделий. Так, снижение вязкости и повышение скорости сдвига при переработке приводит к увеличению молекулярной ориентации полимеров и к улучшению механических свойств изделий [18]. Известно, что положение кривых течения расплавов полимеров определяется величиной их эффективной вязкости в исследуемом диапазоне напряжений сдвига: чем ниже вязкость, тем большая скорость сдвига реализуется при данном напряжении сдвига.

На рисунке 4.1.1. представлены кривые течения и зависимость вязкости от напряжения сдвига изученных марок ПЭВП при $T=190\text{ }^{\circ}\text{C}$.

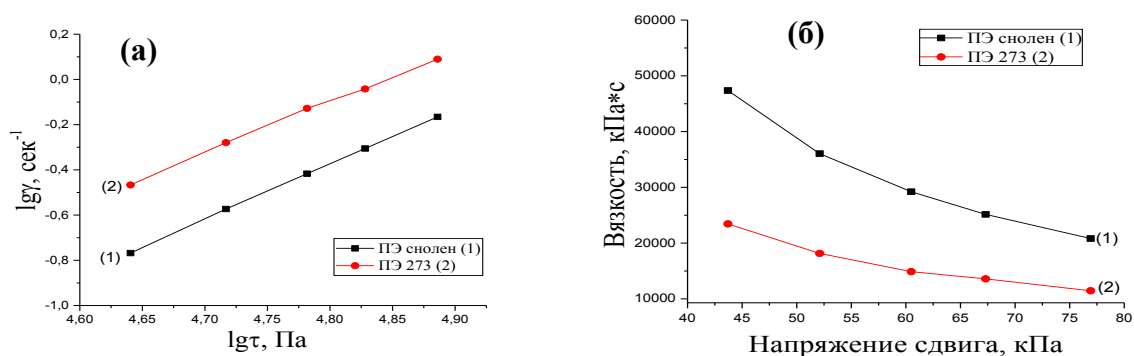


Рис. 4.1.1. Кривые течения (а) и зависимость вязкости от напряжения сдвига (б) изученных марок ПЭВП при $T = 190^{\circ}\text{C}$

Из рисунка 4.1.1. видно, что вязкость ПЭВП 273 находится в пределах от $11 \cdot 10^3$ до $23 \cdot 10^3$ кПа \cdot с в интервале напряжений сдвига 44-76 кПа, что соответствует наименьшей вязкости среди исследуемых марок ПЭВП.

Из полученных данных можно сделать вывод о том, что марка ПЭВП 273, обладающая более высокими показателями ПТР и низкой вязкостью, имеет предпочтение перед ПЭВП Снолен с точки зрения переработки, хотя стоит также отметить, что данные показатели для изученных марок ПЭВП близки между собой.

Влияние введения модификатора ЛС на вязкость КМ на основе ПЭВП 273 с УНТ₁₃₀₈ показано на рис. 4.1.2. Из графиков видно, что введение ЛС снизило вязкость с 4,3 до 4,0 Па \cdot с, что свидетельствует о том, что ЛС в качестве

модификатора позволяет получить как более высокие значения ПТР, так и снизить вязкость композиционного материала.

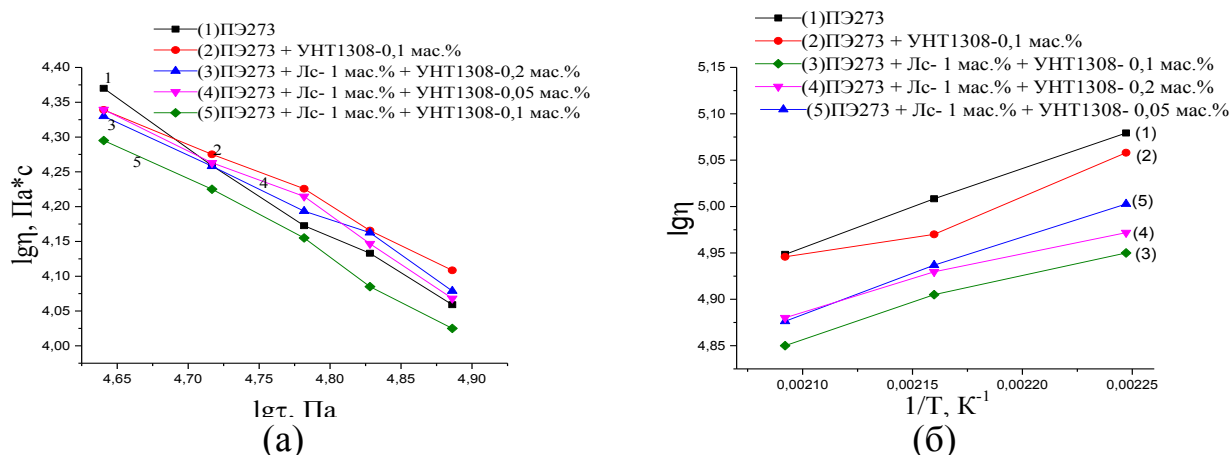


Рис.4.1.2. Зависимость вязкости ПЭВП 273 +УНТ₁₃₀₈

от напряжения сдвига (а) и обратной температуры (б) при $T = 190^{\circ}\text{C}$

Для того, чтобы оценить энергию, которую необходимо затратить для перехода системы в так называемое переходное состояние, при котором уравниваются разрушение и создание связей, необходимо рассчитать энергию активации, уменьшение которой характеризует образование новых связей или преобразование исходных связей в полимере. Расчет энергии активации вязкого течения рассматриваемых марок ПЭВП показал, что наименьшей энергией активации обладает ПЭВП марки 273. Для оценки энергии активации был построен график в координатах $\lg \eta - 1/T$ (рис.4.1.2. б). В таблице 4.1.2. представлены значения $E_{ак}$ для данных композитов.

Таблица 4.1.2.

Энергия активации вязкого течения композитов на основе модифицированного полиэтилена марки 273 с нанонаполнителями

Рецептура композиции	$E_{ак}$, кДж/моль
ПЭВП 273	24
ПЭВП 273 + УНТ ₁₃₀₈ 0,1мас. %	15
ПЭВП 273+ ЛС 1 мас. % + УНТ ₁₃₀₈ 0,05 мас. %	20
ПЭВП 273+ ЛС 1 мас. % + УНТ ₁₃₀₈ 0,1 мас. %	14
ПЭВП 273+ ЛС 1 мас. % + УНТ ₁₃₀₈ 0,2 мас. %	22

Как видно из таблицы, наименьшая энергия активации наблюдается для композита, модифицированного Лапроксидом с добавлением УНТ₁₃₀₈ в количестве 0,1 мас. %. Уменьшение значений энергии активации вязкого течения наполненного модифицированного ПЭВП показывает, что в

композициях существует адсорбционное взаимодействие полимера и частиц наполнителя. Возможно, модификатор способствует участию наполнителя в элементарных актах течения не как отдельная частица, а как образование с адсорбционным слоем полимера. При этом наблюдается увеличение текучести и снижение вязкости ПЭВП при введении модификаторов в нанонаполненный ПЭВП, что особенно важно при получении изделий методами, где реализуется сдвиговое течение (литьё под давлением и экструзия).

На рисунке 4.1.3. показано, что зависимости « $\lg \eta - \lg \tau$ » для наполненного ПЭВП Снолен линейны, причем с увеличением содержания нанодобавок (рис. 4.1.3.а) вязкость композиции уменьшается. Наибольший эффект снижения вязкости наблюдается при концентрации добавок 0,1 мас. %.

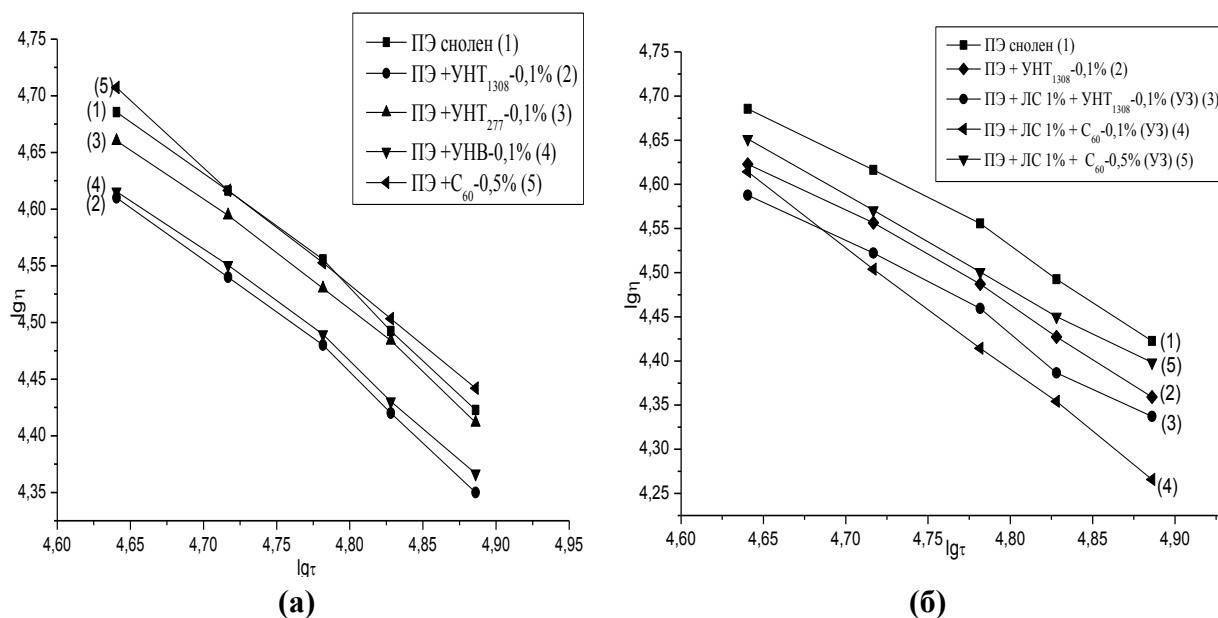


Рис. 4.1.3. Зависимость вязкости расплава композитов на основе ПЭВП от напряжения сдвига при $T = 190^{\circ}\text{C}$: без модификатора-а, с модификатором-б

При увеличении концентрации используемых нанотрубок происходит некоторое ухудшение показателей вязкости, что может быть связано с агломерацией наночастиц и с ограничением подвижности макроцепей полимера на высокоразвитой поверхности наполнителя. Как видно из рисунка 4.1.3. (а), введение в ПЭВП Снолен нанотрубок способствует изменению его реологических характеристик. Больше влияние на вязкость оказывают наночастицы с большей удельной поверхностью $S_{\text{уд}} = 1308 \text{ м}^2/\text{г}$. Введение

фуллерена в ПЭВП в концентрации 0,5 мас. % только при больших напряжениях сдвига снижает вязкость композита до уровня ПЭВП с нанотрубками с удельной поверхностью 277 м²/г (рис.4.1.3.а).

Как видно из рис. 4.1.3. б, введение модификатора способствует снижению вязкости особенно при ультразвуковом воздействии за счет сверхтонкого диспергирования, способствуя увеличению межфазного взаимодействия реагирующих веществ.

Значения энергии активации $E_{ак}$ вязкого течения рассмотренных композитов на основе ПЭВП Снолен представлены в таблице 4.1.4. Известно, что на величину $E_{ак}$ оказывают влияние факторы, определяющие гибкость и взаимодействие макромолекул, прежде всего микроструктура цепи, распределенные регулярно или случайным образом боковые ответвления. Величина $E_{ак}$ весьма чувствительна к наличию разветвлений в цепях линейных полимеров. Полученные данные $E_{ак}$ (таблица 4.1.3.) подтверждают характер изменения вязкости.

Таблица 4.1.3.

Значения энергии активации вязкого течения композитов на основе ПЭВП

Состав композиционного материала	$E_{ак}$, кДж/моль
ПЭВП Снолен	21
ПЭВП + УНТ ₁₃₀₈ 0,1 мас.%	14
ПЭВП + УНТ ₂₇₇ 0,1 мас.%	15
ПЭВП + УНВ 0,1 мас.%	17
ПЭВП + ЛС 1% + УНТ ₁₃₀₈ 0,1 мас.%	13
ПЭВП + ЛС 1% + C ₆₀ 0,5 мас.%	16

Проведенные исследования реологических свойств композиций на основе ПЭВП марок 273 и Снолен при введении нанодобавок позволяют сделать следующие выводы:

- 1) введение малых количеств нанотрубок улучшает показатели ПТР, вязкости и энергии активации вязкого течения расплава композиции по сравнению с исходным ПЭВП.
- 2) введение модификатора Лапроксида в количестве 1 мас. % позволяет в большей степени улучшить реологические свойства нанонаполненного

композиционного материала, приводит к увеличению текучести, снижению вязкости и энергии активации расплавов в изученном диапазоне температур.

3) изучение реологических свойств композиций на основе ПЭВП с нанодобавками способствует нахождению оптимальных условий переработки разработанных нанокompозитов.

4.2. Физико-механические свойства композиционных материалов на основе ПЭВП и нанодобавок

Полиэтилен низкого давления (высокой плотности) обладает высокой степенью кристалличности, что приводит к повышенной прочности при растяжении по сравнению с другими видами полиэтиленов. Он также обладает хорошей стойкостью к влаге, к истиранию и коррозии, инертен к большинству химических веществ.

Как сказано в литературном обзоре (глава 2.3.), в настоящее время нанонаполнители привлекают большой интерес исследователей для применения композиционных материалов на их основе в разных областях промышленности и техники. Нанодобавки вводятся в небольших количествах по сравнению с традиционными наполнителями.

В работе изучали влияние на свойства ПЭВП нанотрубок разной удельной поверхности (1308, 500, 277 м²/г), углеродных нановолокон (УНВ), которые вводились в небольших количествах от 0,05 до 0,2 мас. %, а также фуллерена в количестве от 0,01 до 0,5 мас. %. Проводилось сравнение свойств при введении в ПЭВП 2 мас. % сажи-такое количество, как сказано в литературном обзоре, обычно вводят в трубные марки полиэтилена.

На рисунке 4.2.1. и диаграмме 4.2.1. на примере ПЭВП марки 273 показано, что изменение ударной вязкости проходит через максимум при содержании 0,1 мас. % углеродных нанотрубок с удельной поверхностью 1308 м²/г (от 50 до 63 кДж/м²).

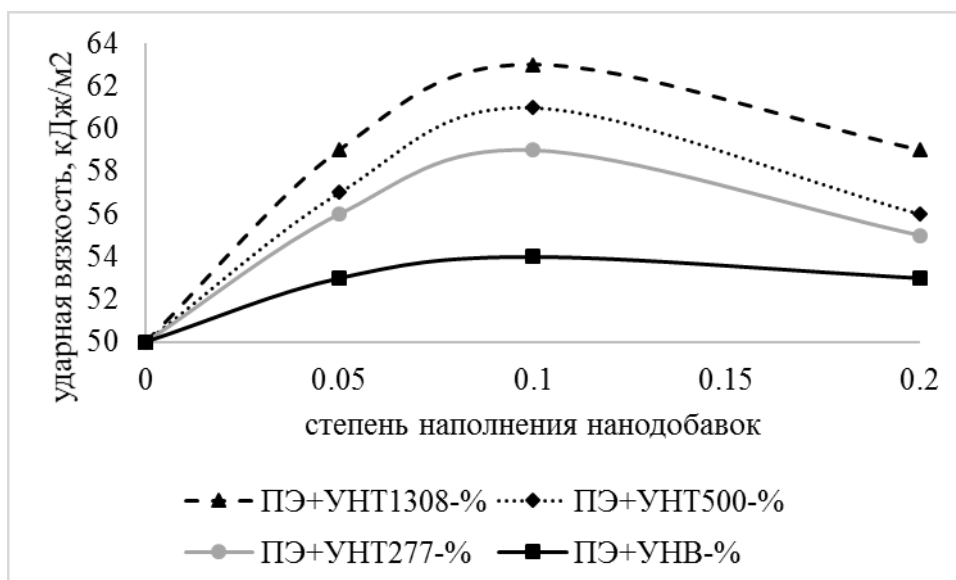


Рис. 4.2.1. Влияние концентрации нанодобавок на ударную вязкость композитов на основе ПЭВП 273

Нанотрубки с удельной поверхностью $277 \text{ м}^2/\text{г}$ и углеродные нановолокна также повышают ударную вязкость композиционных материалов, но в меньшей степени. Сажа не эффективна с точки зрения повышения ударной вязкости. Таким образом, оптимальным содержанием в ПЭВП является УНТ разной удельной поверхности в количестве 0,1 мас. %, для УНВв количестве 0,1-0,2 мас. %.

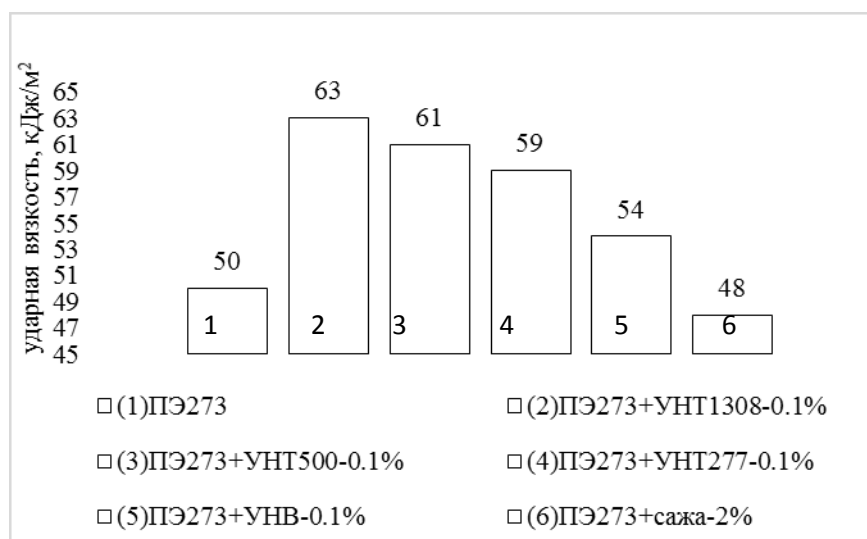


Диаграмма 4.2.1. Ударная вязкость композиций на основе ПЭВП 273

Наночастицы играют значительную роль в повышении свойств композитов на их основе. Возможно, это происходит благодаря их малым

размерам, высокой удельной поверхности и межфазному взаимодействию с матрицей полимера.

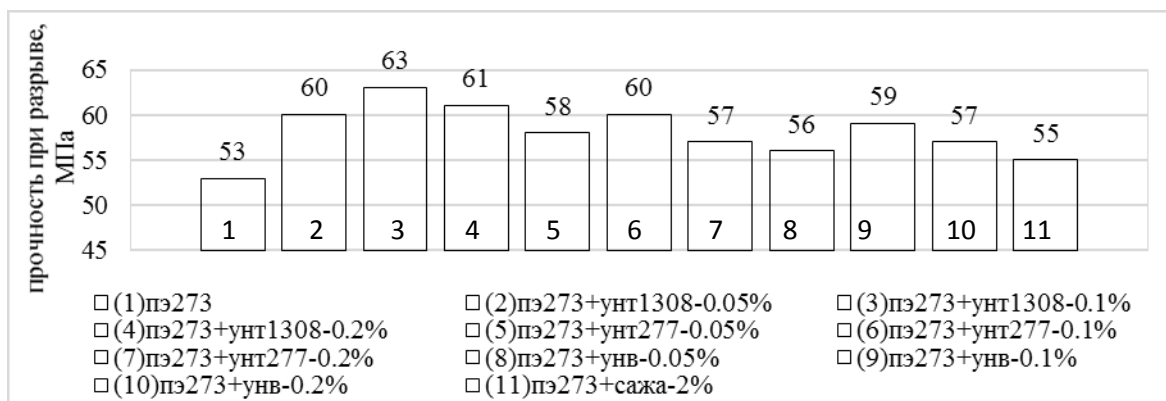


Диаграмма 4.2.2. Влияние концентрации нанодобавок на прочность при разрыве композиций на основе ПЭВП 273

При добавлении нанодобавок также наблюдается эффект повышения прочности при разрыве композитов (диаграмма 4.2.2. и рис.4.2.2.).

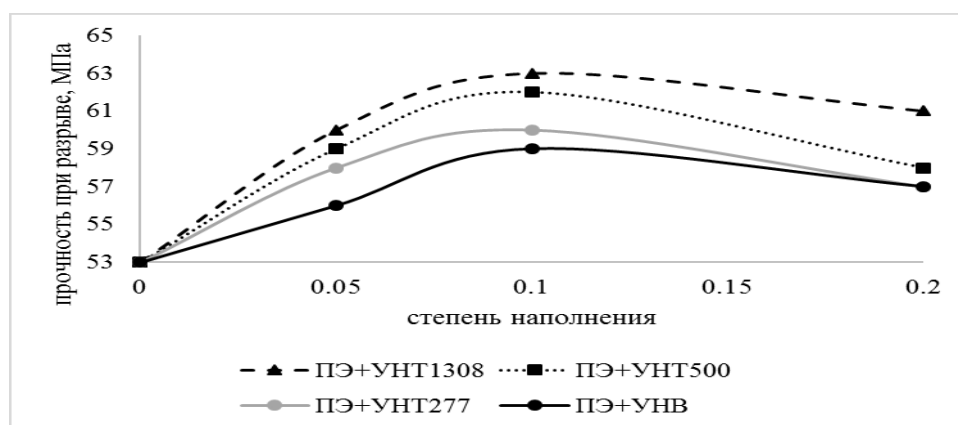


Рис. 4.2.2. Влияние концентрации нанодобавок на прочность при разрыве композиций на основе ПЭВП 273

Из полученных данных видно, что удельная поверхность наночастиц значительно влияет на увеличение физико-механических характеристик композиционных материалов, наполненных наночастицами. Чем больше удельная поверхность, тем, возможно, достигается лучшая диспергируемость наночастиц в матрице полимера, хотя может наблюдаться и некоторая их агломерация. Максимальная прочность при разрыве наблюдается при введении в полимер 0,1 мас. % углеродных нанотрубок с большей удельной

поверхностью (возрастание прочности наблюдается при введении УНТ₁₃₀₈ на 20%).

Прочность при изгибе композитов, наполненных углеродными нанотрубками, возрастает в зависимости от удельной поверхности и концентрации нанодобавок, однако увеличение происходит в меньшей степени, чем показатели ударной вязкости и прочности при разрыве (диаграмма 4.2.3.).

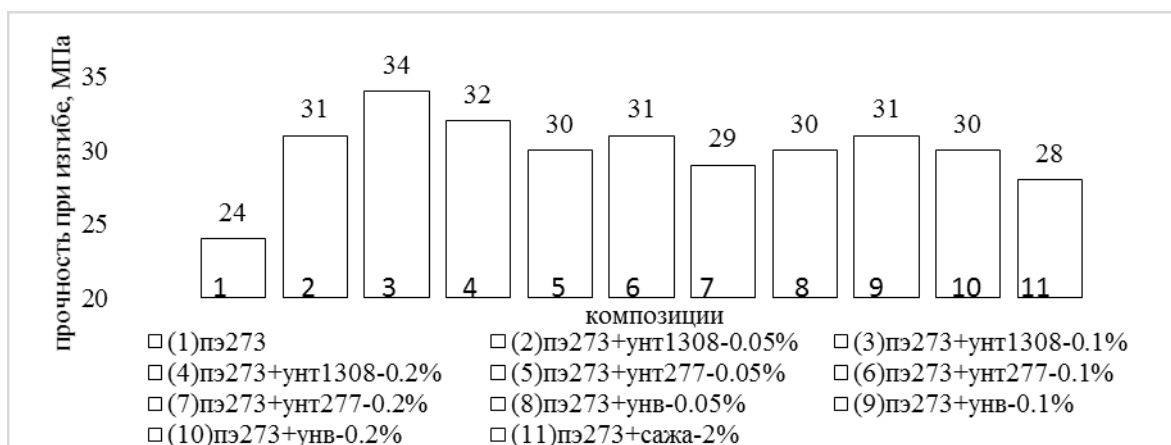


Диаграмма 4.2.3. Влияние концентрации нанодобавок на прочность при изгибе композиций на основе ПЭВП 273

Таким образом, с точки зрения физико-механических свойств оптимальными характеристиками обладают композиции ПЭВП 273 при введении УНТ с удельной поверхностью 1308 м²/г в концентрации 0,1 мас. %.

Показано, что дальнейшее повышение механических свойств ПЭВП за счет улучшения распределения наночастиц в матрицах полимера, может быть достигнуто путём добавления модификатора в композиционные материалы.

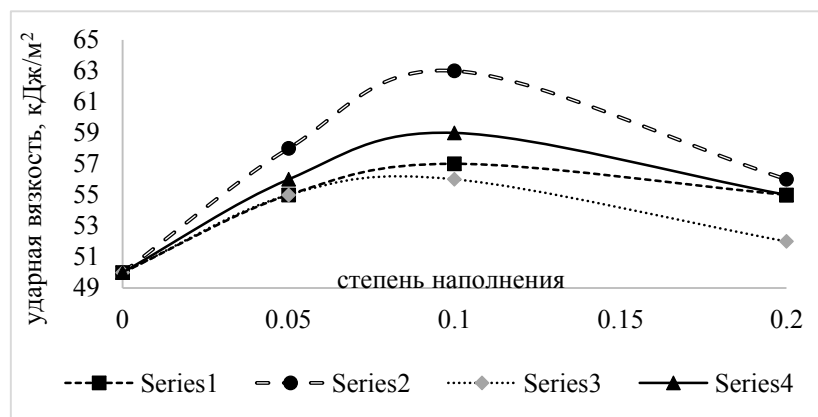


Рис 4.2.3. Зависимость ударной вязкости композитов от концентрации модификатора и нанодобавок

Как известно олигоэфирэпоксиды широко применяются для модификации полимеров с целью получения материалов с заданным комплексом технологических и эксплуатационных характеристик. Одним из таких эффективных модификаторов являются Лапроксиды. При добавлении модификатора Лапроксид обнаружено, что небольшая его концентрация 0,5 мас. % снижает ударную вязкость ПЭВП с нанотрубками по сравнению с композитами без модификатора. Однако, при добавлении в ПЭВП модификатора в большем количестве ударная вязкость возрастает, что особенно заметно при содержании модификатора 1 мас. % и 0,1 мас. % углеродных нанотрубок с удельной поверхностью 1308 м²/г. При этом ударная вязкость имеет максимальное значение и повышается от 50 - для исходного ПЭВП, до 64 кДж/м² для композиции с УНТ₁₃₀₈ (рис.4.2.3.).

Как видно из полученных зависимостей (диаграмма 4.2.4.), наибольшее значение прочности при разрыве (64МПа) композиций на основе ПЭВП достигается при степени наполнения модификатора 1 мас. % и 0,05-0,1 мас. % углеродных нанотрубок с удельной поверхностью 1308 м²/г, т.е. при введении модификатора увеличение прочности при разрыве наблюдается уже при меньшем содержании УНТ. Прочность при разрыве композитов, содержащих УНТ₂₇₇ находится практически на уровне исходного полиэтилена.

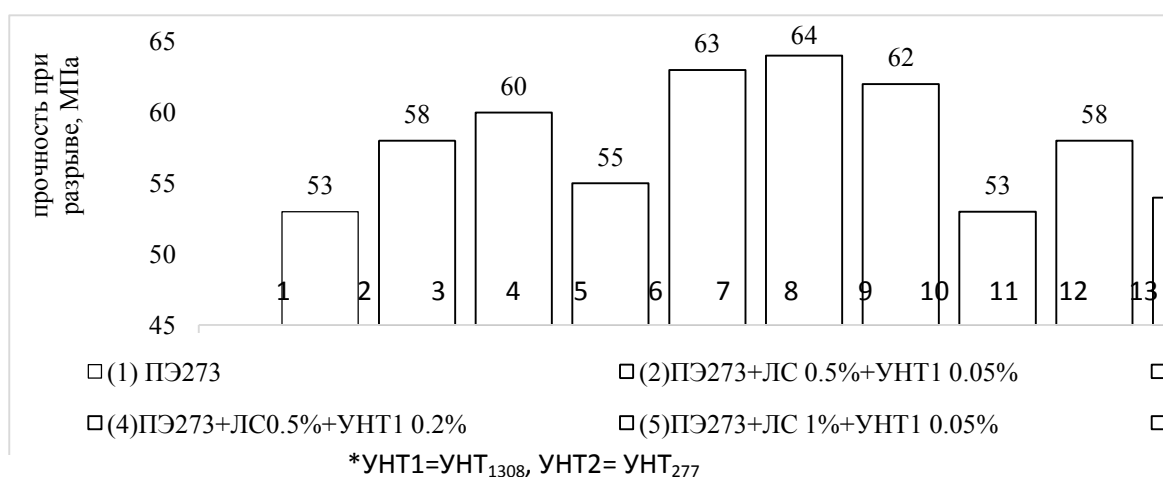


Диаграмма 4.2.4. Зависимость прочности при разрыве композитов на основе ПЭВП 273 от концентрации модификатора и нанодобавок

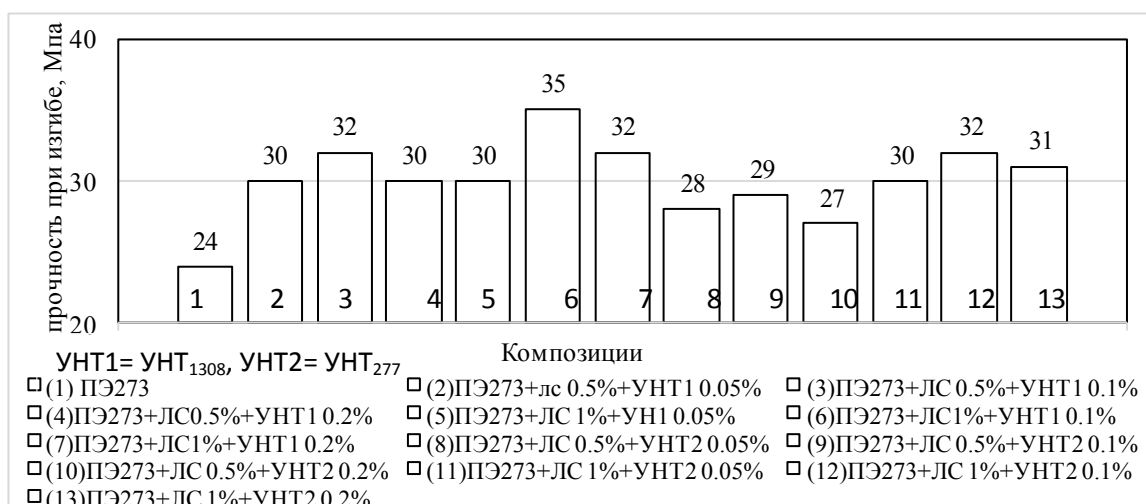


Диаграмма 4.2.5. Зависимость прочности при изгибе композитов на основе ПЭВП 273 от концентрации модификатора и нанодобавок.

В случае прочности при изгибе интересно отметить, что при введении в полимер УНТ₁₃₀₈ от 0,05 до 0,2 мас. % с модификатором, все значения характеристик сопоставимы с значениями прочностью при изгибе композитов без модификатора. Установлено, что введение 1 мас. % ЛС и 0,1 мас. % УНТ₁₃₀₈ приводит к максимуму прочности при изгибе композитов на основе ПЭВП. Показано, что введение Лапроксида в композицию в количестве 1 мас. % более эффективно, чем 0,5 мас. %, особенно для некоторых значений прочностных показателей (диаграмма 4.2.5.).

В работе введение в полиэтилен УНТ с удельной поверхностью 500 было проведено с помощью ультразвукового диспергирования.

В таблице 4.2.1. представлены физико-механические свойства композитов на основе ПЭВП марки 273, наполненных углеродными нанотрубками с удельной поверхностью 500 м²/г и модификатором Лапроксидом. На примере добавки УНТ₅₀₀, введенной в ПЭВП с помощью УЗ диспергирования, показано, что композиции обладают повышенными показателями (ударной вязкостью и прочностью при разрыве).

Таблица 4.2.1.

Физико-механические свойства композитов на основе
модифицированного ПЭВП 273, наполненного УНТ₅₀₀

Показатели	ПЭВП273	ПЭВП273 +ЛС+УНТ ₅₀₀ -0,05% (Уз)	ПЭВП273+ЛС+ УНТ ₅₀₀ -0,1% (Уз)	ПЭВП273+ ЛС+ УНТ ₅₀₀ -0,2% (Уз)
A, кДж/м ²	50	50	60	54
σ _{из.} , МПа	24	33	35	34
σ _{p.} , МПа	53	60	64	64
ε, %	38	43	40	49

В таблице 4.2.2. представлены сравнительные данные всех изученных композиций модифицированного ПЭВП при введении нанотрубок с различной удельной поверхностью. Как видно из таблицы, композиции с УНТ с большей удельной поверхностью (УНТ₁₃₀₈) имеют большую ударную вязкость и прочность при разрыве по сравнению с композициями, содержащими УНТ₅₀₀ и УНТ₂₇₇. Причем ультразвуковая обработка позволяет повысить ударную вязкость и прочность при изгибе композиций с УНТ₅₀₀ и достигнуть значений композиций с УНТ₁₃₀₈, очевидно, за счет более равномерного распределения УНТ₅₀₀ по объему матрицы.

Таблица 4.2.2.

Сравнительные данные композиций ПЭВП 273 с нанотрубками

Показатели	ПЭВП 273	ПЭВП273+ ЛС	ПЭВП273 +ЛС+ УНТ ₁₃₀₈ 0,1%	ПЭВП273+ ЛС+УНТ ₅₀₀ 0,1%	ПЭВП273 + ЛС +УНТ ₅₀₀ 0,1% (Уз)	ПЭВП273+ ЛС+ УНТ ₂₇₇ 0,1%
A, кДж/м ²	50	52	63	57	60	56
σ _{из.} , МПа	24	28	35	33	35	32
σ _{p.} , МПа	53	48	64	60	64	59
ε, %	38	53	70	65	68	68

На рис 4.2.4. представлен снимок нанокompозита, на котором видно достаточно равномерное распределение УНТ₁₃₀₈ в матрице полиэтилена. Размеры нанотрубок 30 нм. При сравнении распределения в матрице ПЭВП УНТ и сажи на снимках отчетливо видны крупные агрегаты сажи, видны белые участки, которые, очевидно, представляют собой зоны внутренних напряжений,

возникающих на границе раздела агрегатов сажи и матрицы ПЭВП и влияющих на ухудшение физико-механических свойств саженасыполненных полимеров.

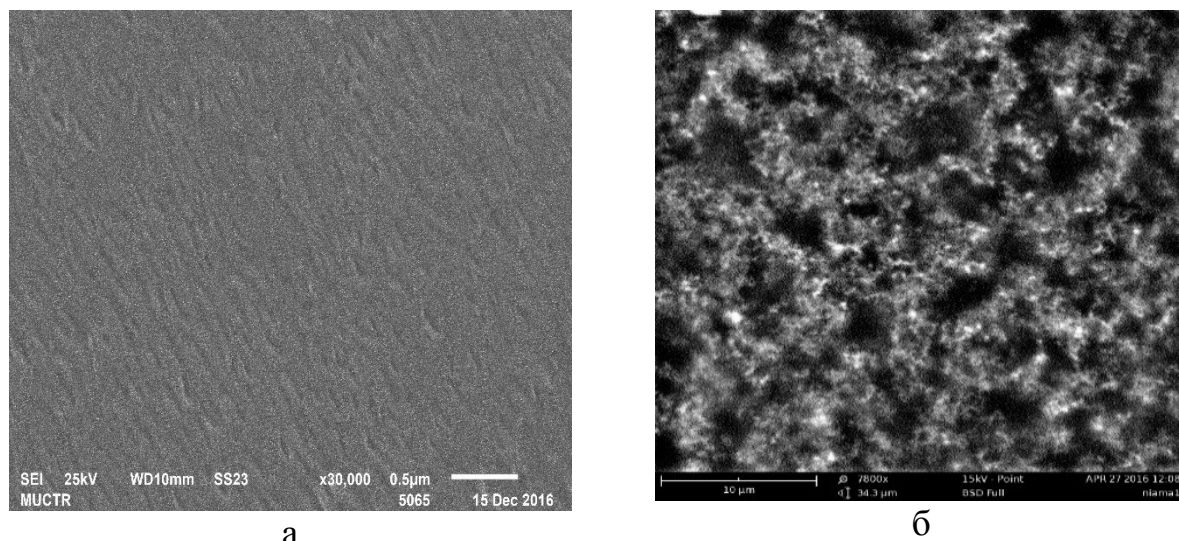


Рис. 4.2.4. СЭМ снимок композита ПЭВП 273+ЛС-1 мас. % + УНТ₁₃₀₈ 0,1 мас. % (а), ПЭВП 273+сажа 2 мас. % (б)

Неравномерное распределение сажи не только может привести к снижению стойкости к УФ излучению – крупные агломераты сажи могут работать как местные концентраторы напряжений, увеличивающие вероятность разрушения материала при эксплуатации различных изделий из ПЭВП, в частности труб.

Как сказано в литературном обзоре (глава 2.4.5.) применение сажи в качестве наполнителя для полиэтилена позволяет снизить стоимость изделий и повысить их стойкость к ультрафиолетовому излучению, однако, при этом заметно страдают прочностные свойства композита, что недопустимо для материалов, работающих под нагрузкой, что и показано проведенными исследованиями.

Для выяснения взаимодействия на границе ПЭВП-УНТ, а также за счет чего происходит улучшение свойств, были измерены ИК спектры образцов нанотрубок (рис.4.2.5.).

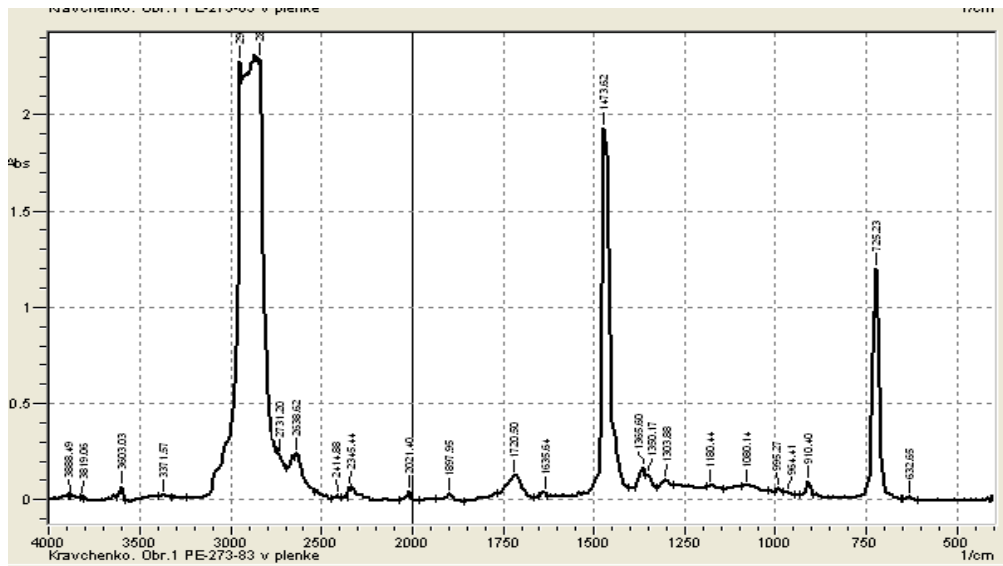
Нанотрубки представляют собой углеродный материал, который в ИК спектрах полос не имеет по условиям симметрии. Однако в полученных спектрах наблюдались слабые полосы, которые могут относиться к группам на поверхности нанотрубок. В частности, полосу 3433 см^{-1} можно отнести к

валентным колебаниям гидроксильных групп на поверхности, а полосы 2924 и 2855 см⁻¹ к валентным колебаниям С-Н связей. Полоса поглощения 1635 см⁻¹ относится к колебаниям С=О групп на поверхности УНТ, находящихся в сопряжении с конденсированной полиароматической системой. Широкая полоса в области 1100 см⁻¹ относится к валентным колебаниям С-О связей на поверхности.

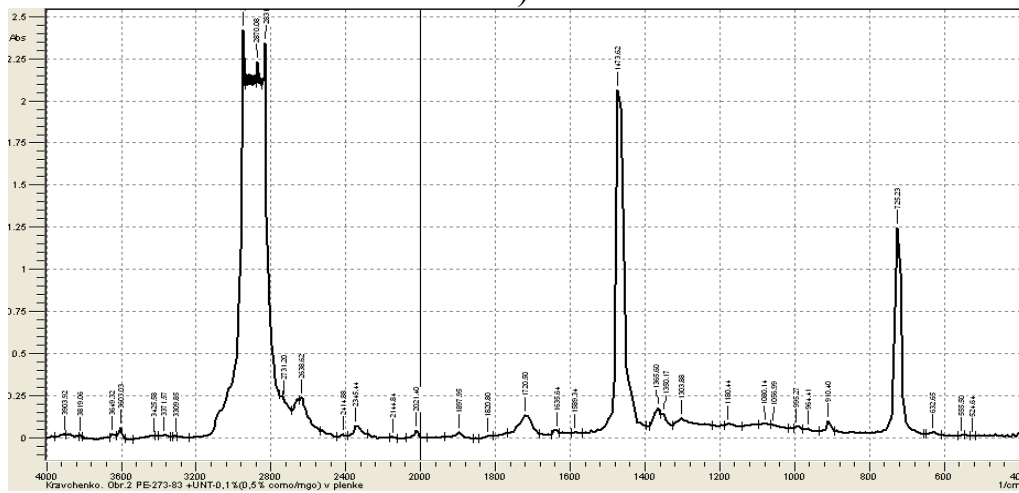
Таким образом, можно предположить, что образующиеся на поверхности нанотрубок полярные кислородсодержащие фрагменты могут участвовать в адсорбционном взаимодействии с полиэтиленовой матрицей, что и может приводить к улучшению некоторых свойств нанокомпозитов на основе ПЭВП 273. Так как Лапроксид и полиэтилен не имеет поглощения в ИК области выше 3100 см⁻¹, то полосы в этой области, фиксируемые в ИК спектрах композитов, относятся к поглощению гидроксильных групп углеродных нанонаполнителей. При этом частота их поглощения увеличивается, что указывает на разрушение водородных связей, возможных при взаимодействии групп на поверхности и является, по всей видимости, следствием, равномерного распределения нанонаполнителя по объему образца без видимой агломерации.



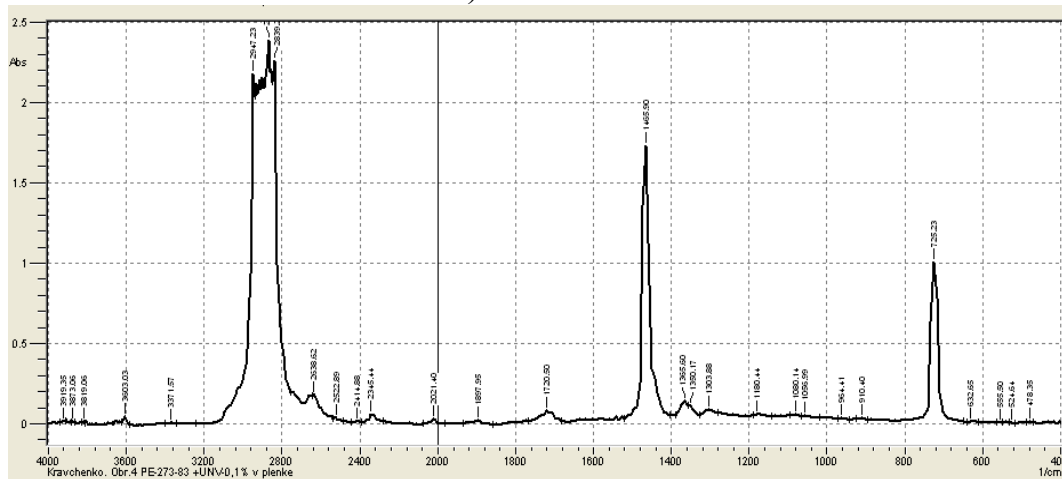
а) УНТ₅₀₀



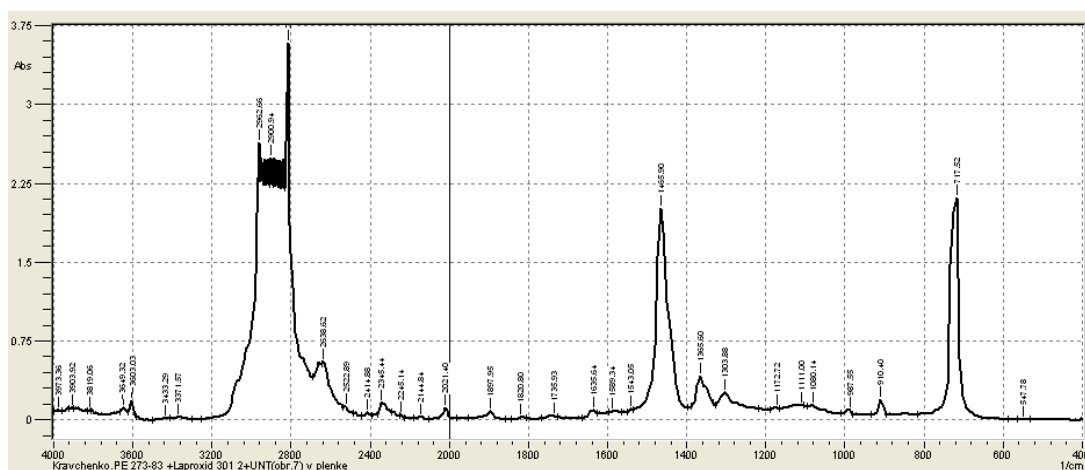
б) ПЭВП 273



в) ПЭВП 273+УНТ



г) ПЭВП 273+УНВ



д) ПЭВП 273+ЛС+УНТ

Рис.4.2.5. ИК спектр углеродных нанотрубок (а), исходного ПЭВП (б) и нанокompозитов (в,г,д)

Кроме того, некоторые авторы [70] предполагают возможность адсорбционного взаимодействия наночастиц с полиэтиленом, что объясняет эффект упрочнения и увеличения жесткости нанокompозитов по сравнению с исходным полимером. Углеродные нанотрубки могут служить зародышами кристаллизации в полиэтилене и способствуют образованию мелкосферолитной структуры, которая существенным образом сказывается на улучшении прочностных характеристик.

В работе исследовались физико-механические свойства ПЭВП марки Снолен, относящийся к классу ПЭ 100.

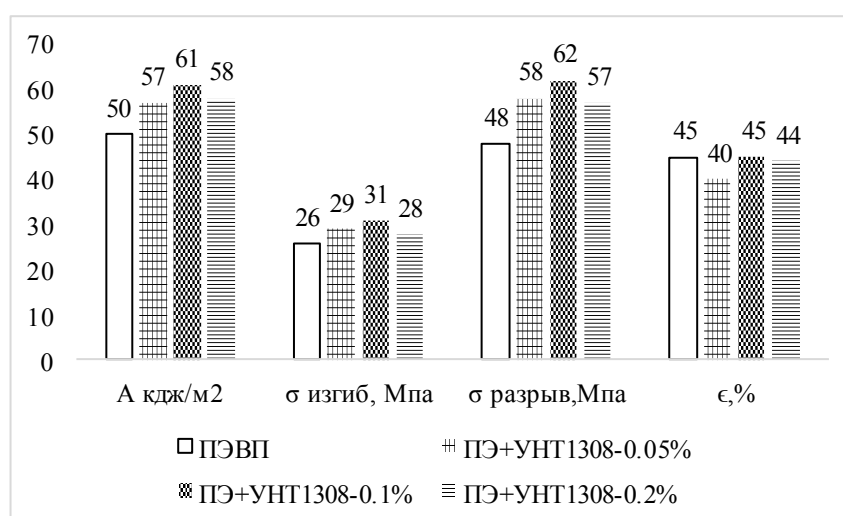


Диаграмма 4.2.6. Физико-механические свойства композитов на основе ПЭВП Снолен+УНТ₁₃₀₈

На диаграмме 4.2.6. приведены физико-механические свойства композитов на основе ПЭВП Снолен, наполненных УНТ₁₃₀₈. Установлено, что применение УНТ₁₃₀₈ позволяет повысить ударную вязкость от 50 для исходного ПЭВП до 61 кДж/м² для композиции; прочность при изгибе (26-31 МПа) возрастает, прочность при разрыве повышается от 50 до 62 МПа для композита с УНТ₁₃₀₈-0,1 мас. %. Кроме того, обнаружено, что степень наполнения 0,1 мас. % более эффективна по сравнению с другими количествами нанодобавок. Повышение количества УНТ приводит к некоторому снижению свойств композитов, очевидно, в связи с агломерацией УНТ в высоковязкой матрице ПЭВП Снолен.

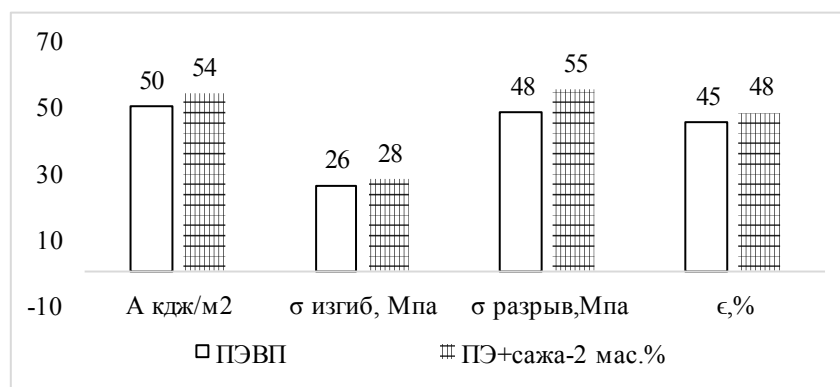


Диаграмма 4.2.7. Физико-механические свойства композитов на основе ПЭВП Снолен+сажа 2 мас. %

Из диаграммы 4.2.7. видно, что хотя степень наполнения сажи в 20 раз больше степени введения нанодобавок, его содержание в матрице ПЭВП практически не меняет свойства композитов.

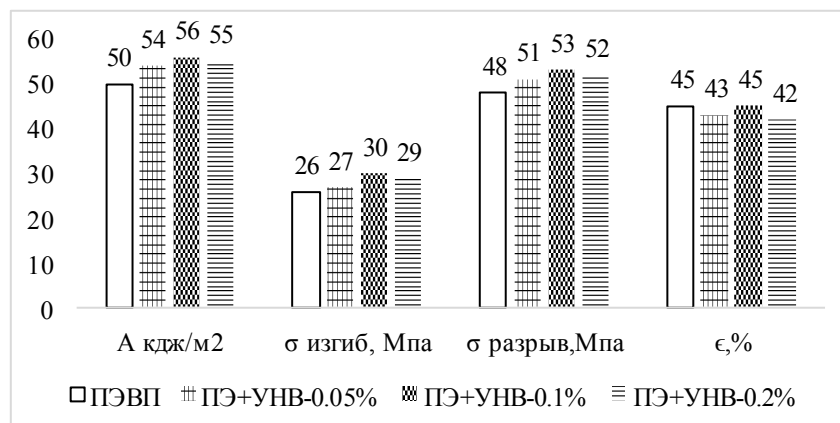


Диаграмма 4.2.8. Физико-механические свойства композитов на основе ПЭВП Снолен+УНВ

На диаграмме 4.2.8. представлены физико-механические свойства композитов, наполненных УНВ. Как видно, показатели свойств уменьшаются с повышением степени наполнителя нановолокон в полиэтилене, в то же время прочность при изгибе практически не меняется.

Как сказано в литературном обзоре (глава 2.5.), степень дисперсности наноструктур в полимере можно повысить, используя интенсивное перемешивание, ультразвуковую обработку, химическую и физическую модификацию поверхности углеродных наночастиц или комбинации перечисленных методов. Гомогенному распределению наночастиц в полимерной матрице способствует повышение адгезии между компонентами композиционного материала.

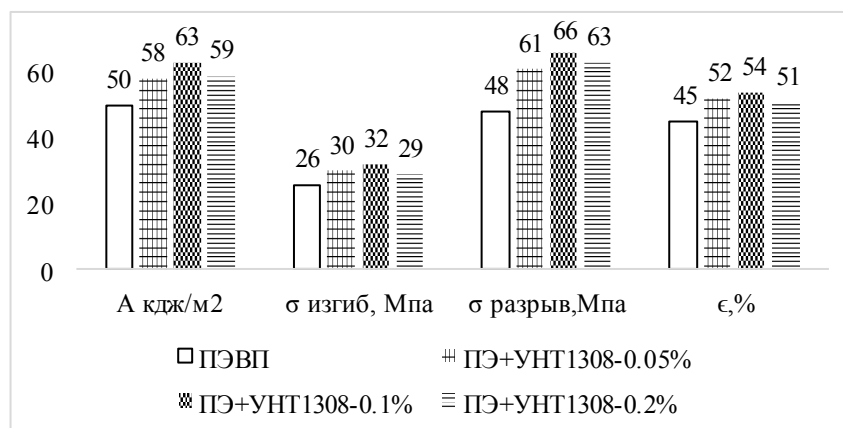


Диаграмма 4.2.9. Физико-механические свойства композитов на основе ПЭВП Снолен+Лапроксид-1 мас. % +УНТ₁₃₀₈ (УЗ)

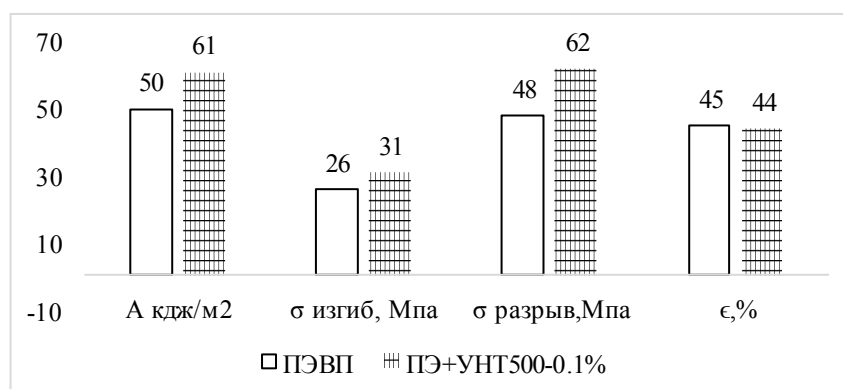


Диаграмма 4.2.10. Физико-механические свойства композитов на основе ПЭВП Снолен+Лапроксид-1 мас. % +УНТ₅₀₀ (УЗ)

Из диаграмм 4.2.9. и 4.2.10. следует, что введение модификатора и нанодобавок с УЗ обработкой позволяет существенно улучшить показатели композитов. Полученные данные свидетельствуют о значительном увеличении прочности при разрыве и ударной вязкости композитов на основе ПЭВП, причем, чем больше удельная поверхность нанодобавок, тем выше значения показателей. Оптимальная степень наполнения 0,1 мас. %.

На рисунке 4.2.6. представлены кривые прочности при растяжении композитов с фуллеренами. Кривая 1 – свойства исходного полиэтилена, кривые 2,3,4 – свойства композитов с фуллеренами. Показано, что свойства ПЭВП исх. ниже по сравнению со свойствами нанокompозитов. При увеличении концентрации фуллерена от 0,01 до 0,2 мас. % прочность композиционных материалов возрастает. Кроме того, введение модификатора приводит к повышению относительного удлинения при растяжении композитов. Хотя удельная поверхность УНТ₁₃₀₈ намного выше удельной поверхности С60, свойства композиций на их основе практически не отличаются друг от друга (рис. 4.2.6., кривые 4 и 5).

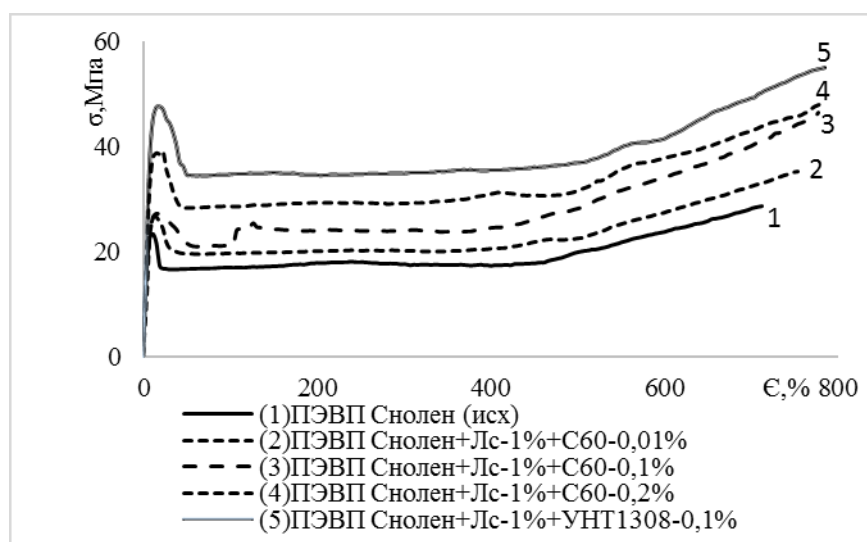


Рис. 4.2.6. Деформационно-прочностные свойства композитов на основе ПЭВП

При введении в ПЭВП Снолен фуллерена С60 повышается ударная вязкость с 50 для исходного ПЭВП до 61 кДж/м² для композита (диаграмма 4.2.11.), при этом прочность при разрыве повышается незначительно, а

деформация увеличивается с 45% для исходного ПЭВП до 56-60% для композитов с фуллереном С60.

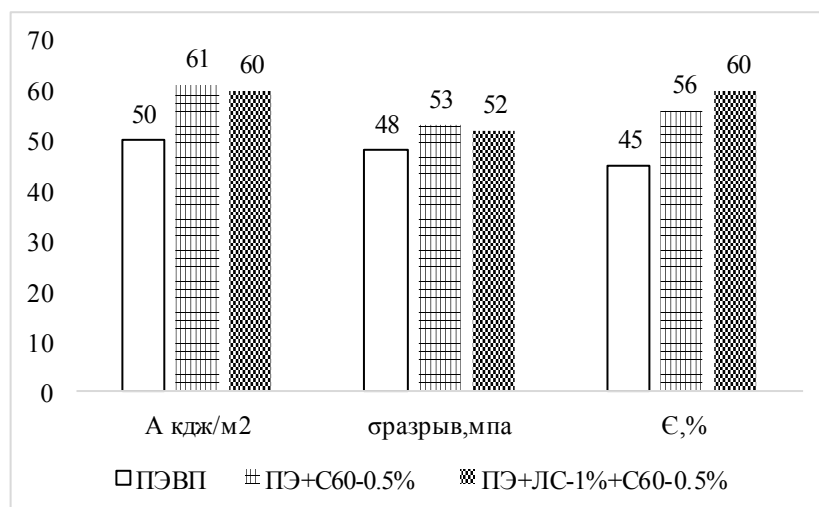


Диаграмма 4.2.11. Физико-механические свойства композитов на основе ПЭВП Снолен + фуллерен С 60

На рисунке 4.2.7. показано сравнение физико-механических характеристик композитов при введении нанотрубок и фуллеренов. Свойства нанокompозитов зависят не только от концентрации нанотрубок, но и от степени диспергирования углеродных трубок в матрице. Эффективность нанотрубок как наполнителя зависит от того, насколько эффективно взаимодействие полимера и нанотрубок и достаточно ли оно для передачи напряжений от полимера к трубке. В данной работе композиты с модификатором получены с помощью ультразвукового воздействия.

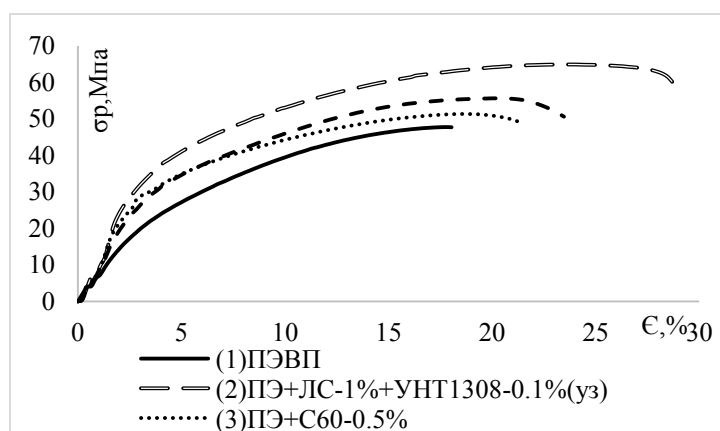


Рис.4.2.7. Сравнение физико-механических свойств композитов на основе ПЭВП Снолен с нанотрубками и фуллереном

Введение УНТ₁₃₀₈ в матрицу полимера с УЗ обработкой позволяет повысить прочность и деформацию композита (рис. 4.2.7.). При введении фуллеренов C₆₀ свойства композитов несколько ниже свойств композитов с УНТ₁₃₀₈, очевидно за счет того, что удельная поверхность фуллерена ниже удельной поверхности УНТ₁₃₀₈.

Таблица 4.2.2.

Сравнительные данные композиций на основе наполненных
ПЭВП 273 и Снолен

№	Показатели Композиции	А, кДж/м ²	σ _{изгнб} , МПа	σ _{разрыв} , МПа	ε, %
1.	ПЭВП 273	50	24	53	38
2.	ПЭВП 273+УНТ ₁₃₀₈ - 0,1 мас. %	63	34	63	60
3.	ПЭВП 273+УНТ ₂₇₇ - 0,1 мас. %	59	32	60	55
4.	ПЭВП 273+УНВ-0,1 мас. %	54	31	59	52
5.	ПЭВП 273+сажа-2 мас. %	48	28	55	42
6.	ПЭВП Снолен	50	26	48	45
7.	ПЭВП Снолен+УНТ ₁₃₀₈ - 0,1 мас. %	61	31	62	45
8.	ПЭВП Снолен+УНТ ₂₇₇ -0,1 мас. %	58	29	59	42
9.	ПЭВП Снолен+УНВ-0,1 мас. %	56	30	56	45
10.	ПЭВП Снолен+C ₆₀ - 0,5 мас. %	61	-	53	56

Результаты проведенных исследований показывают, что наполнение нанотрубками, фуллеренами, нановолокнами и сажей позволяет улучшить свойства композитов на основе ПЭВП, причем содержание нанодобавок в 20 раз меньше содержания сажи (таблица 4.2.2.)

При этом дисперсия наполнителей в матрице полимера играет большую роль в повышении свойств композиционных материалов особенно при воздействии ультразвука (рис.4.2.8.).

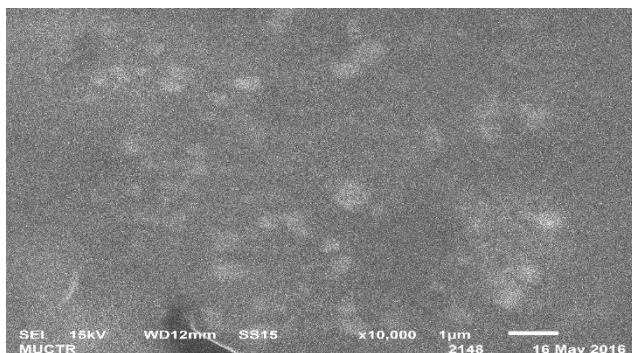


Рис.4.2.8. СЭМ снимок композита ПЭВП Снолен+ЛС-1 мас. % + фуллерен (УЗ)

Полученные физико-механические результаты подтверждают эффективность использования наноразмерных частиц при создании композитов на основе ПЭВП. Эффект увеличения жесткости полиэтиленовой матрицы при введении углеродных нанонаполнителей косвенно говорит о наличии адсорбционного взаимодействия на границе раздела фаз при введении малых концентраций УНТ и УНВ за счёт увеличения площади контакта в связи с большой удельной поверхностью наночастиц.

4.3. Изучение физико-механических характеристик композитов на основе ПЭВП при низких температурах и при воздействии УФ излучения

4.3.1. Влияние нанодобавок на физико-механические характеристики композитов при низких температурах

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

В работе показано, что в результате введения в ПЭВП нанодобавок при создании композитов удастся повысить их морозостойкость.

После выдержки разработанных композиций при $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ обнаружено, что идёт резкое снижение ударной вязкости исходного полиэтилена марки 273 с 50 до 30 кДж/м². Наименьшее снижение ударной вязкости наблюдается при введении в композицию УНТ₁₃₀₈ - 0,1 мас. % и УНВ - 0,2 мас. %, в случае введения УНТ₂₇₇ снижение ударной вязкости происходит на 15%.

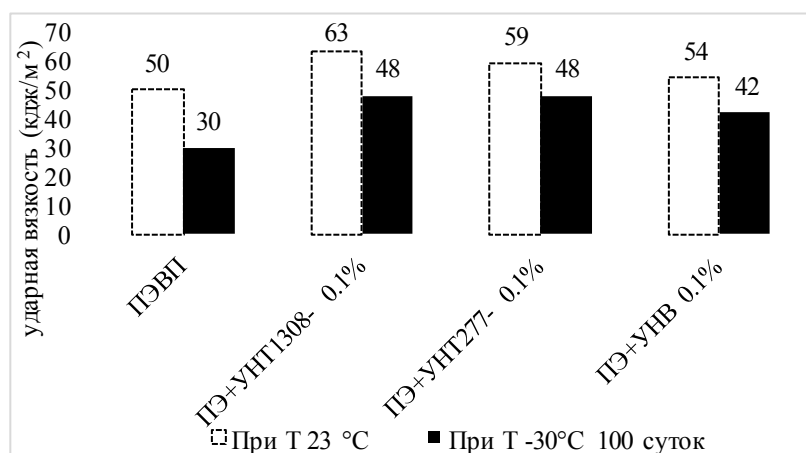


Диаграмма 4.3.1.1. Ударная вязкость композиций на основе ПЭВП и углеродных нанонаполнителей после выдержки при -30 °C

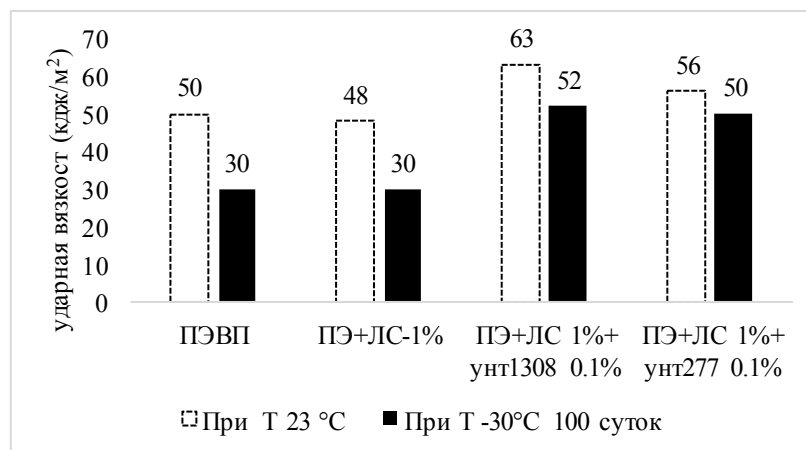


Диаграмма 4.3.1.2. Ударная вязкость модифицированных композиций на основе ПЭВП и углеродных нанонаполнителей после выдержки при -30°C

Обнаружено, что морозостойкость композиционных материалов на основе ПЭВП273, наполненных углеродными нанотрубками и модификатором ЛС, изменяется в меньшей степени, чем для исходных композиций. На рисунке 4.3.1.1. показаны физико-механические характеристики композитов на основе ПЭВП марки Снолен при пониженной температуре. Следует отметить, что свойства исходного полиэтилена резко снижаются, в то время как нанонаполненные композиты сохраняют эксплуатационные свойства при выдержке до температуры - 30°C.

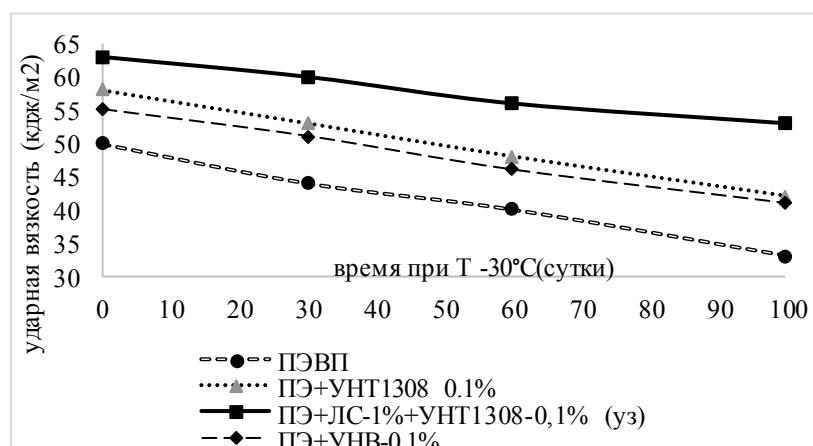


Рис.4.3.1.1. Ударная вязкость модифицированных композиций на основе ПЭВП Снолен после выдержки при -30°C

Разработанные композиты с использованием УЗ воздействия показывают снижение свойств только на 10% после 100 суток выдержки при $T = -30^{\circ}\text{C}$.

Таким образом, проведенные исследования влияния пониженной температуры на свойства модифицированных наполненных материалов на основе ПЭВП показали, что введение нанотрубок в полиэтилен позволяет улучшить стойкость композиций к отрицательной температуре, тем самым можно ожидать, что эксплуатационные свойства композитов на основе ПЭВП при пониженных температурах будут удовлетворять условиям эксплуатации изделий из данных материалов (в частности, труб).

4.3.2. Изменение свойств нанокompозитов на основе ПЭВП при воздействии УФ облучения

Повышенная чувствительность к окислению и старению ПЭВП связана с тем, что он обладает определенной степенью разветвленности, имея некоторое количество третичных атомов углерода. Для увеличения стойкости к термоокислительным процессам и атмосферным воздействиям в полимер вводят различные добавки.

При воздействии кислорода воздуха, ультрафиолетовых лучей и тепла физико-механические и диэлектрические свойства полиэтилена ухудшаются. Процесс старения проявляется в том, что снижаются относительное удлинение и морозостойкость, появляется хрупкость и возникают трещины.

Существует несколько способов, чтобы избежать деструкцию полимеров: с помощью стабилизаторов, поглотителей или блокаторов. Для ПЭВП добавление сажи около 2 мас. % обеспечивает защиту структуры матрицы путём процесса блокирования.

Разработанные нанокомпозиты в виде стандартных образцов-брусков и лопаток подвергались воздействию ультрафиолетового излучения при длине волн 290-320 нм при постоянной температуре (25 °С) в течение 120 часов. Данное исследование необходимо для того, чтобы оценить влияние наночастиц на изменение свойств при УФ облучении композиций на основе полиэтилена высокой плотности.

Было показано, что введение в полимер углеродных нанотрубок с большей удельной поверхностью позволяет увеличить в большей степени устойчивость композитов к воздействию ультрафиолетового облучения, причем концентрация данной нанодобавки практически не влияет на степень изменения свойств.

На рисунке 4.3.2.1. показано, что наблюдается небольшое снижение прочности при изгибе и ударной вязкости композитов, наполненных УНТ₁₃₀₈ и УНТ₂₇₇, которое не превышает 20%. Наибольшее снижение показателей обнаружено для исходного полиэтилена 273.

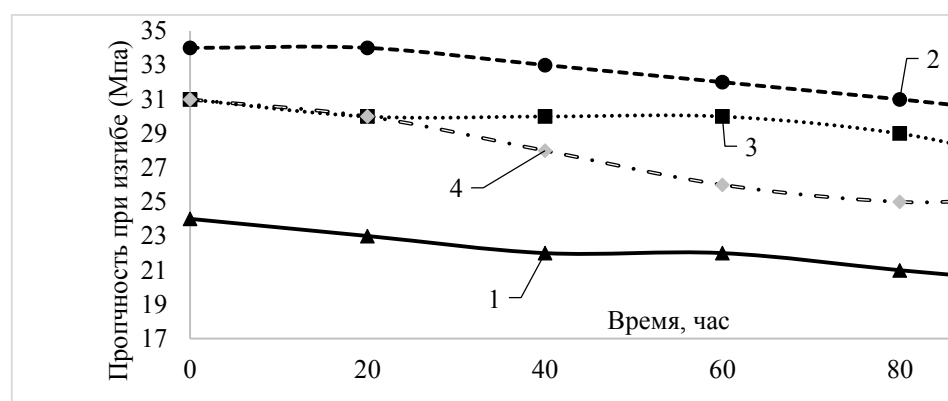


Рис. 4.3.2.1. Изменение прочности при изгибе нанокомпозитов при воздействии УФ излучения

Значение ударной вязкости для исходного полиэтилена снижается: с 50 до 35 кДж/м², для композита, содержащего УНТ₁₃₀₈ 0,1 мас. %, с 63 до 52

кДж/м². Композиты на основе ПЭВП 273, содержащие УНТ₁₃₀₈, сохраняют основные свойства на 85 % после воздействия УФ облучения. Падение свойств ПЭВП+УНТ₁₃₀₈ происходит гораздо медленнее: прочность при изгибе уменьшается за 120 суток с 34 до 32 МПа.

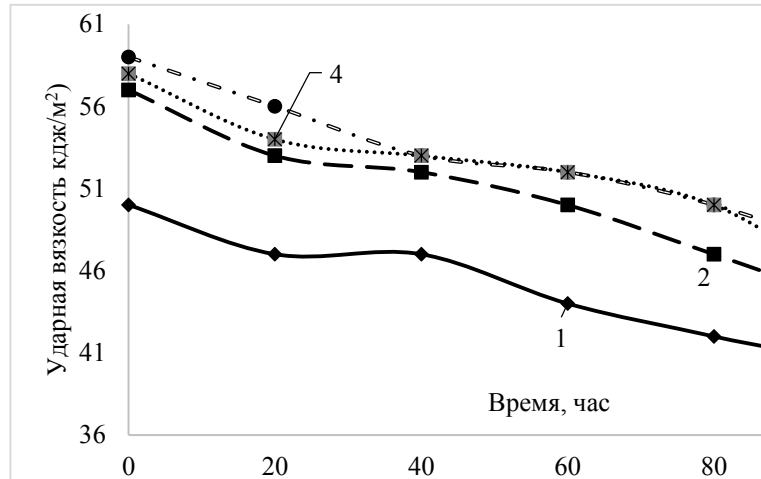


Рис. 4.3.2.2. Изменение ударной вязкости нанокompозитов ПЭВП+УНТ₂₇₇ при воздействии УФ излучения

Для композиций с УНТ₂₇₇ -0,1 мас. % наблюдается снижение ударной вязкости с 59 до 45 кДж/м² после 120 часов воздействия УФ излучения (рисунок 4.3.2.3.).

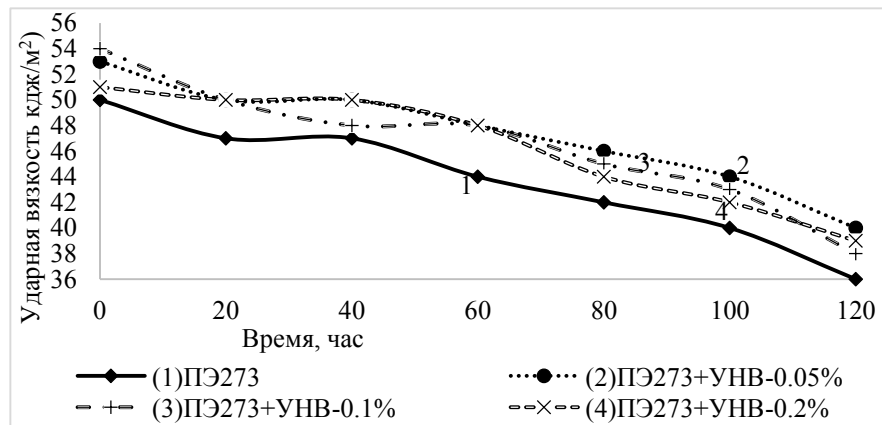


Рис. 4.3.2.3. Изменение ударной вязкости нанокompозитов ПЭВП + УНВ при воздействии УФ излучения

Для композиций ПЭВП с нановолокнами наблюдается аналогичная тенденция снижения ударной вязкости, однако, концентрация нановолокон оказывает разное влияние на старение композитов, в некоторых случаях она

проявляется при концентрации 0,1 мас. %, а в некоторых – при 0,2 мас. % (рис.4.3.2.3. и 4.3.2.4.).

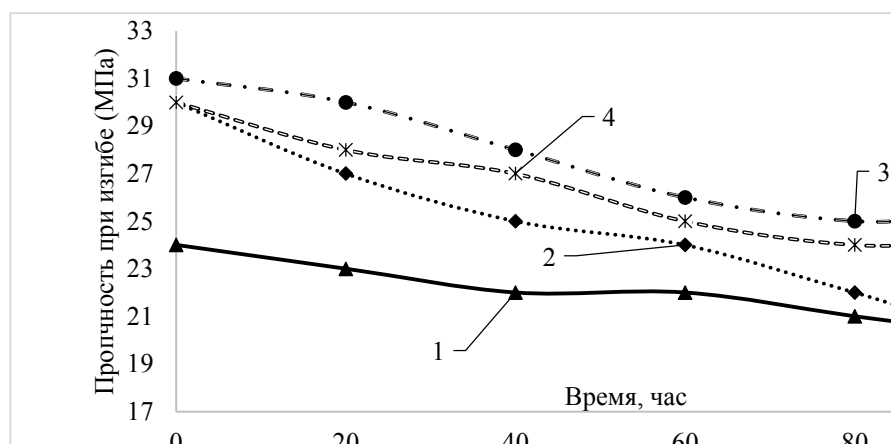


Рис.4.3.2.4. Изменение прочности при изгибе нанокompозитов ПЭВП +УНВ при воздействии УФ излучения

Результаты проведенного исследования показали, что поглощение УФ приводит к разрушению полимерной цепи и потере прочностных характеристик. Степень разрушения возрастает с ростом времени воздействия излучения, особенно в случае исходного полиэтилена. Предотвращение деструкции композитов возможно при введении наночастиц, выполняющих функции защиты от УФ излучения. Следует отметить, что эти процессы связаны с удельной поверхностью наночастиц и их количествами в составе композитов. Под действием прямых УФ излучений образцы становятся более хрупкими, что приводит к уменьшению показателей, особенно наполненных наночастицами с меньшей удельной поверхностью. С точки зрения устойчивости к УФ облучению оптимальным количеством наночастиц в составе композиционных материалов на основе ПЭВП является для УНТ₁₃₀₈, УНТ₂₇₇ 0,1 мас. %, а для УНВ 0,1-0,2 мас. %.

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

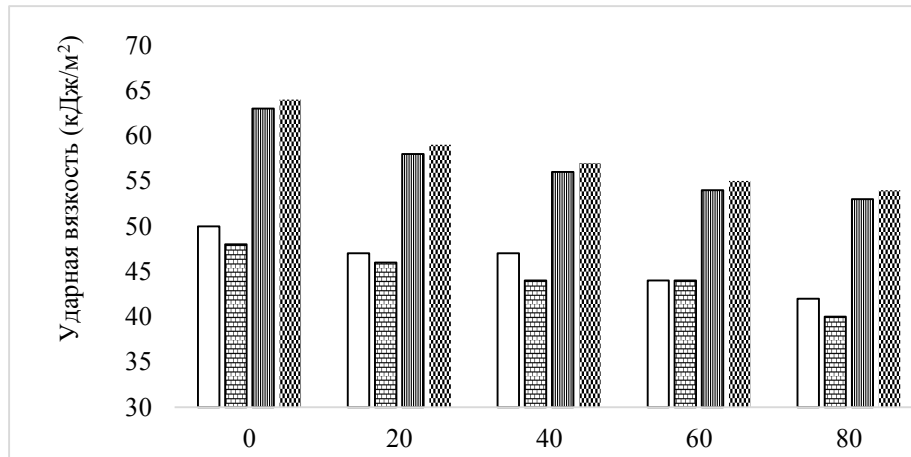


Диаграмма 4.3.2.1. Изменение ударной вязкости модифицированных нанокomпозиций ПЭВП +УНТ₁₃₀₈ при воздействии УФ излучения

На диаграмме 4.3.2.1. показано, что введение в ПЭВП модификатора в количестве 1 мас. % и 0,1 мас. % УНТ₁₃₀₈ позволяет сохранить ударную вязкость на 80% после воздействия УФ излучения в течение 120 час.

Известно, что наилучшим абсорбером ультрафиолета является сажа. Именно поэтому материалы для производства напорных труб для газо- и водоснабжения выпускаются преимущественно чёрного цвета. Как видно из диаграммы 4.3.2.2., изменение свойств под действием УФ излучения для саженасыленного ПЭВП происходит довольно интенсивно, особенно прочности при изгибе, очевидно, из-за недостаточно равномерного распределения сажи в матрице ПЭВП, что отчётливо видно на рис 4.2.6. (глава 4.2.).

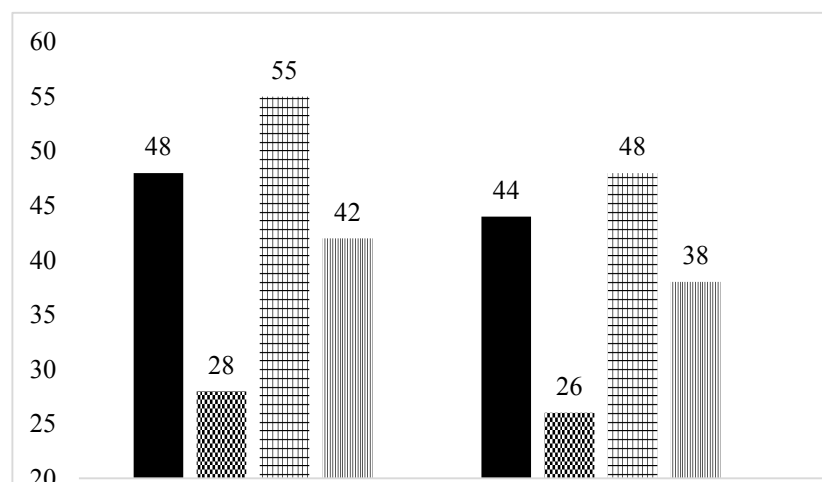


Диаграмма 4.3.2.2. Изменение свойств композиции ПЭВП 273+сажа после воздействия УФ излучения

Проводились исследования по влиянию УФ излучения на ПЭВП марки Снолен (относящийся к классу ПЭВП 100) и композитов на его основе с добавками УНТ с удельной поверхностью 1308, 277 м²/г и УНВ, а также влияние ультразвукового воздействия на изменение свойств. Наименьшее изменение свойств наблюдалось при введении в ПЭВП УНТ₁₃₀₈ (диаграмма 4.3.2.3.) по сравнению с УНТ₂₇₇ и УНВ, особенно при воздействии ультразвука.

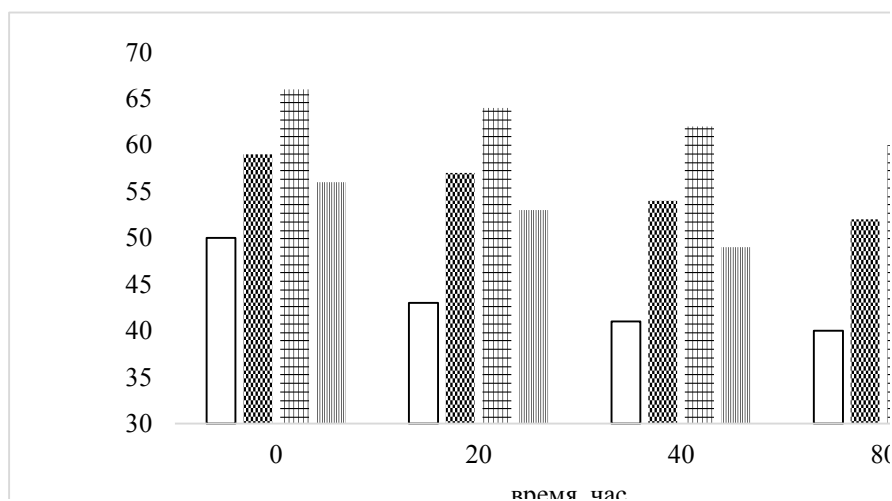


Диаграмма 4.3.2.3. Изменение свойств композиции ПЭВП Снолен+нанодобавки после воздействия УФ излучения

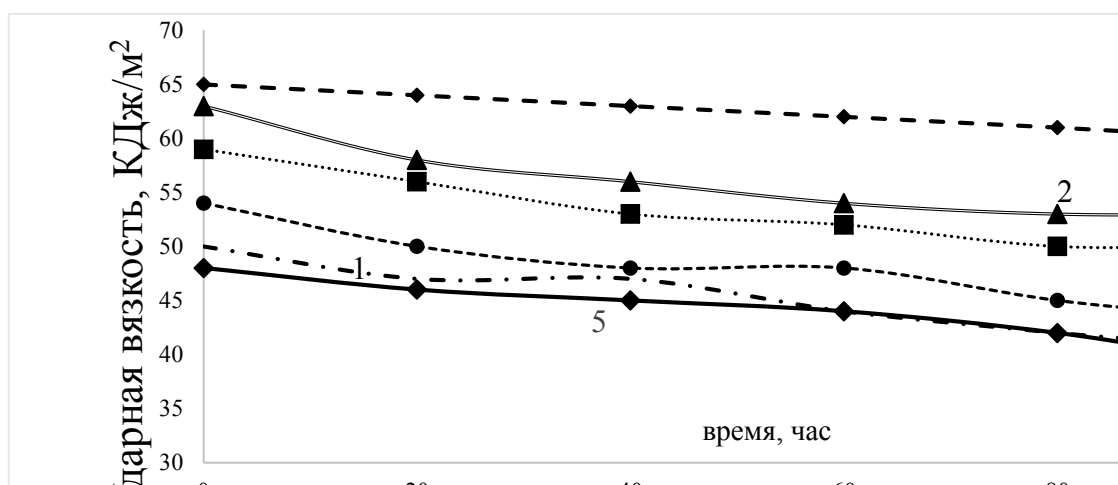


Рис. 4.3.2.5. Изменение ударной вязкости композитов на основе ПЭВП при воздействии УФ излучения

На рисунке 4.3.2.5. показано изменение ударной вязкости нанокompозитов при воздействии УФ излучения, причем наименьшее снижение показателей (с 65 до 60 кДж/м²) наблюдается для композита с фуллереном, являющимся сильным антиоксидантом.

Использование наночастиц, выполняющих роль светостабилизаторов, позволяет повысить стойкость композитов на основе ПЭВП при воздействии УФ излучения. Показано, что саженая наполненный ПЭВП менее устойчив к действию УФ излучения.

Таким образом, в результате проведенных исследований были разработаны наполненные композиционные материалы с улучшенными эксплуатационными свойствами при воздействии низких температур и УФ излучения, что позволило рекомендовать использовать их для производства различных изделий (в частности, трубопроводов), работающих в экстремальных климатических условиях.

4.4. Термические и теплофизические характеристики композитов на основе ПЭВП

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

А) В настоящей работе проведено определение температуры плавления и степени кристалличности композиционных материалов на основе полиэтилена высокой плотности марок 273 и Снолен методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Полученные результаты сведены в таблицу 4.4.1. Показано, что в присутствии небольшого количества нанодобавок кристаллическая структура формируется при температурах более высоких, чем у исходного полимера. Из таблицы 1 видно, что введение наноструктурирующих систем с разной удельной поверхностью приводит к увеличению степени кристалличности и температуры плавления композитов на основе ПЭВП.

Таблица 4.4.1.

Данные ДСК композитов на основе ПЭВП марки 273

Композиция	T _{начала} плавления, °C	T _{пик} плавления, °C	Энтальпия, ΔH, Дж/г	Степень кристалличности α, %
ПЭВП 273 исх.	122	134	182	62
ПЭВП 273+УНТ ₁₃₀₈ - 0,1%	124 125	138	199	68
ПЭВП 273+УНТ ₂₇₇ - 0,1%	123	135	191	65
ПЭВП 273+УНВ-0,2%	125	138 135	185	63
ПЭВП 273+ЛС-1%+ УНТ ₁₃₀₈ -0,1 %	128	140	207	71
ПЭВП 273+ЛС-1%+ УНТ ₂₇₇ -0,1 %	121	135	194	66
ПЭВП 273+ЛС- 1%+УНТ ₅₀₀ -0,1%(УЗ)	122	136	189	65
ПЭВП 273+сажа-2%	121	135	186	63

Введение 2 мас. % сажи в ПЭВП приводит к снижению теплоты плавления, которая уменьшается по сравнению с нанокompозитами.

В таблице 4.4.2. показаны данные ДСК нанокompозитов на основе ПЭВП марки Снолен. При этом нужно отметить, что введение всего 0,1 мас. % нанотрубок приводит к росту теплоты плавления. Наибольшее увеличение степени кристалличности и температуры плавления наблюдается при введении в ПЭВП УНТ₁₃₀₈ с помощью УЗ диспергирования. В случае введения в ПЭВП фуллерена С60 выявлена подобная тенденция, причем ультразвуковое диспергирование и введение модификатора позволяют улучшить свойства ПЭВП при введении 0,5 мас. % фуллерена. При введении сажи температура плавления и степень кристалличности композитов ниже, чем нанокompозитов.

Таблица 4.4.2.

Данные ДСК композитов на основе ПЭВП Снолен

Композиция	T _{начала} плавления, °C	T _{пик} плавления, °C	Энтальпия, ΔH, Дж/г	Степень кристалличности α, %
ПЭВП Снолен исх.	120	134	169	58
ПЭВП Снолен+УНТ ₁₃₀₈ -0,1%	124	144	181	62

ПЭВП Снолен+ЛС-1%+УНТ ₁₃₀₈ -0,1%(Уз)	121	145	190	65
ПЭВП Снолен+С60-0,5%	121	138	181	62
ПЭВП Снолен+ЛС-1%+С60-0,2%(Уз)	123	136	182	62
ПЭВП Снолен+ЛС-1%+С60-0,5%(Уз)	123	137	188	64
ПЭВП Снолен+сажа-2%	122	132	164	56

Таким образом, данные ДСК подтверждают улучшение термических свойств композитов, содержащих нанонаполнители. Высокая температура плавления позволяет изготовить из данных композитов различные изделия, в частности трубы с высокой теплостойкостью.

Методом РФА получены дифрактограммы изученных композиций. Структура композитов на основе полиэтилена родственна структуре нормальных насыщенных углеводородов, поэтому их рентгенограммы похожи. Образцы ПЭВП+0,5 мас. % С60 и ПЭВП+0,1 мас. % УНТ₁₃₀₈ относятся к высококристаллическому полиэтилену (степень кристалличности у них фактически одинакова и составляет 70%), вследствие этого стоит отметить, что наполнители УНТ и С60 входят в кристаллическую фазу полиэтилена и усиливают структуру композитов. Аморфных гало на дифрактограммах не наблюдаются. Образец ПЭВП с фуллереном отличается от ПЭВП с нанотрубками наличием нескольких малоинтенсивных максимумов (8.7, 17.431, 19.63°).

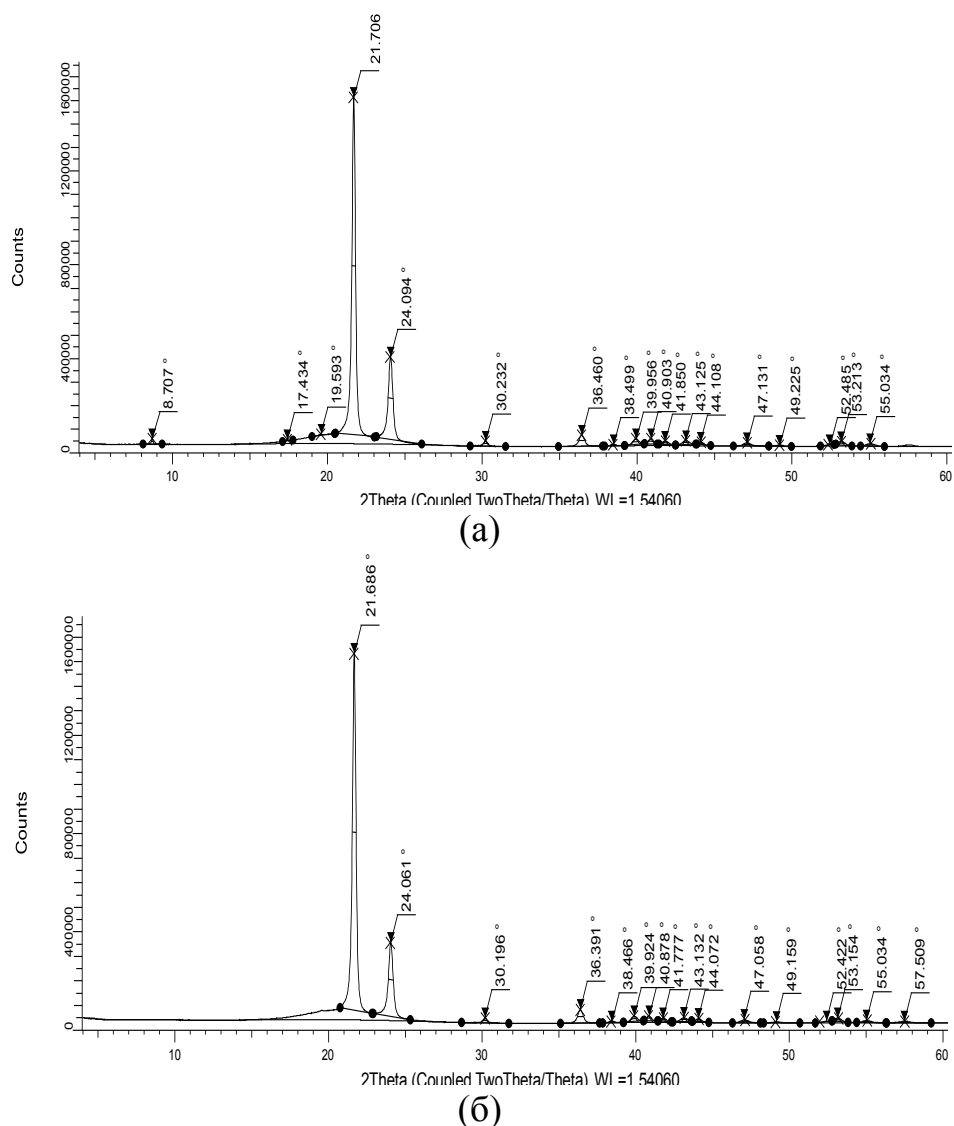


Рис. 4.4.1. Дифрактограмма образцов: а) ПЭВП + УНТ₁₃₀₈
 б) ПЭВП + фуллерен

При расчёте размеров кристаллита по Шереру в композите с УНТ₁₃₀₈ оказалось, что размер кристаллита больше, чем в композите с фуллереном. По рентгеновским данным в образце ПЭВП с УНТ₁₃₀₈ наблюдается более широкое межплоскостное расстояние.

Таким образом, данные рентгенофазного анализа подтверждают участие углеродных нанонаполнителей в процессе кристаллизации полиэтилена.

Б) Термогравиметрический анализ (ТГА) является широко распространенным методом анализа полимеров. Метод ТГА позволяет измерить изменение массы образца (кривые ТГА) и скорость этого изменения (ДТГА) при увеличении температуры. При нагревании образца в среде инертного газа изучают

разложение полимера, а при нагревании на воздухе – его термоокислительную деструкцию.

Результаты исследования методом ТГА ненаполненного полиэтилена 273 и композиционных материалов на его основе, наполненных углеродными наполнителями, приведены на рисунке (4.4.2.) и сведены в таблицу 4.4.3. , в которой приведены сравнительные значения температур начала разложения и температуры, соответствующие максимальной скорости разложения. Как видно, в инертной атмосфере азота разложение исходного полиэтилена 273 начинается при температуре 425°C , а максимальная скорость термодеструкции наблюдается при температуре 467°C .

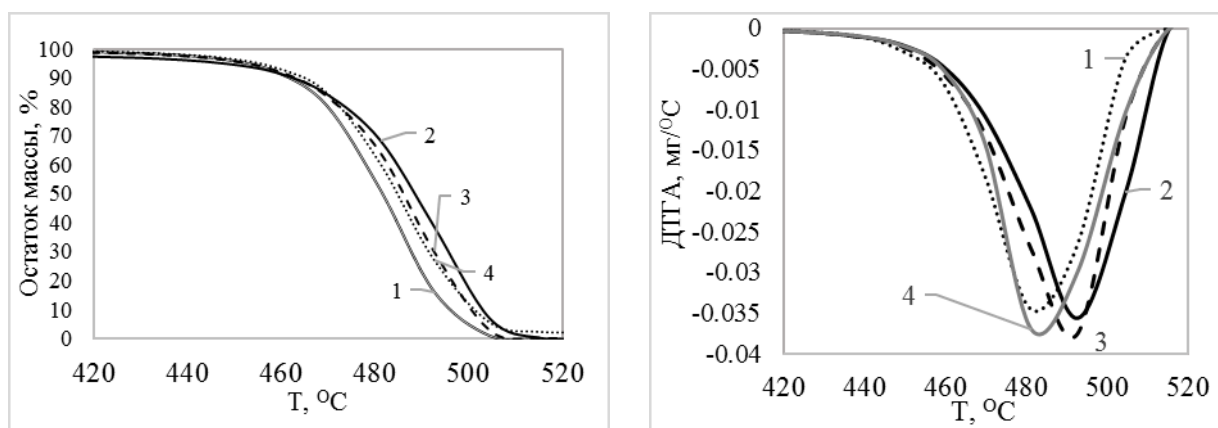


Рис.4.4.2. Кривые ТГА и ДТГА исходного ПЭВП 273 и композитов на его основе: 1) ПЭВП исх.; 2) ПЭВП+ЛС-1%+УНТ₁₃₀₈-0,1%; 3) ПЭВП+ЛС-1%+УНТ₅₀₀-0,1%; 4) ПЭВП+сажа-2%

Исходный ПЭВП показывает потерю массы в диапазоне температур от 420 до 500 °С и полностью разлагается при температуре 500 °С. Максимальная скорость деструкции исходного ПЭВП 273 составляет 0,035 мг/°С.

Температура начала деструкции композиции ПЭВП+ЛС-1%+УНТ₁₃₀₈-0,1 мас. % равна 465°C , что на 40°C выше исходного полиэтилена. КМ ПЭВП+ЛС-1%+УНТ₁₃₀₈-0,1 мас. % стабилен при нагревании до 465°C . 50%-ная потеря массы образца обнаруживается при температуре 480°C . Из кривой ДТГА видно, что максимальная скорость деструкции этой композиции равна 0,035 мг/°С.

Введение углеродных нанотрубок с меньшей удельной поверхностью ($500 \text{ м}^2/\text{г}$) приводит к некоторому снижению температуры начала разложения композиции. При температуре 475°C наблюдается 50%-ная потеря массы

композита. Максимальная скорость деструкции этой композиции равна 0,035 мг/°С.

В результате введения в ПЭВП сажи термостабильность композиции не повышается по сравнению с композитами на основе углеродных нанотрубок, хотя их введение в полимер меньше в 20 раз. Температура начала деструкции саженаполненной композиции равна 450 °С. При температуре 475 °С наблюдается 50%-ная потеря массы образца. После этого образец разлагается с повышенной скоростью и полное разложение композита происходит при температуре 490 °С–меньшей, чем для композиций с УНТ. В сводной таблице представлены температуры начала разложения и 50% потери массы образцов изученных композиций.

Таблица 4.4.3.

Данные термогравиметрического анализа композиций на основе ПЭВП 273

Композиции	T _{начала разложения} , °С	T _{50%-ной потери массы} , °С	Максимальная скорость разложения, мг/°С
ПЭВП273	425	467	0,035
ПЭВП273+ЛС-1 мас. % +УНТ ₁₃₀₈ -0,1 мас. %	465	480	0,035
ПЭВП273+ЛС-1 мас. % +УНТ ₅₀₀ -0,1 мас. %	460	475	0,035
ПЭВП273+сажа-2 мас. %	450	475	0,04

На рисунке 4.4.3. представлены кривые ТГА и ДТГА (скорость потери массы) образцов для исходного ПЭВП Снолен и нанокompозитов на его основе. Из рисунка видно, что 5%-ная потеря массы ПЭВП исх. наблюдается при температуре 420°С. Для исходного ПЭВП Снолен максимальная скорость потери массы составляет около 0,038 мг/°с.

Установлено, что для нанокompозита, наполненного УНТ₁₃₀₈-0,1 мас. %, 5%-ная потеря массы характерна при температуре 455 °С, что выше на 35°С, чем для исходного ПЭВП. Данный КМ полностью не разлагается и остается 20 мас. % образца после процесса испытания. Максимальная скорость деструкции для него составляет 0,03 мг/°С. Введение модификатора практически не влияет на термостабильность композиций ПЭВП Снолен. При содержании

композиции фуллерена С60-0,5 мас. % начало деструкции происходит при температуре 465 °С. Видно, что термостабильность композита с фуллереном такая же, как для ПЭВП, наполненного УНТ₁₃₀₈, а скорость разложения (0,04 мг/°С) несколько выше скорости разложения композитов с нанотрубками (0,035 мг/°С). Введение в ПЭВП фуллерена С60 (0,5 мас. %) увеличивает $T_{\text{начала}}$ разложения от 420 °С (исходный ПЭВП Снолен) до 460 °С.

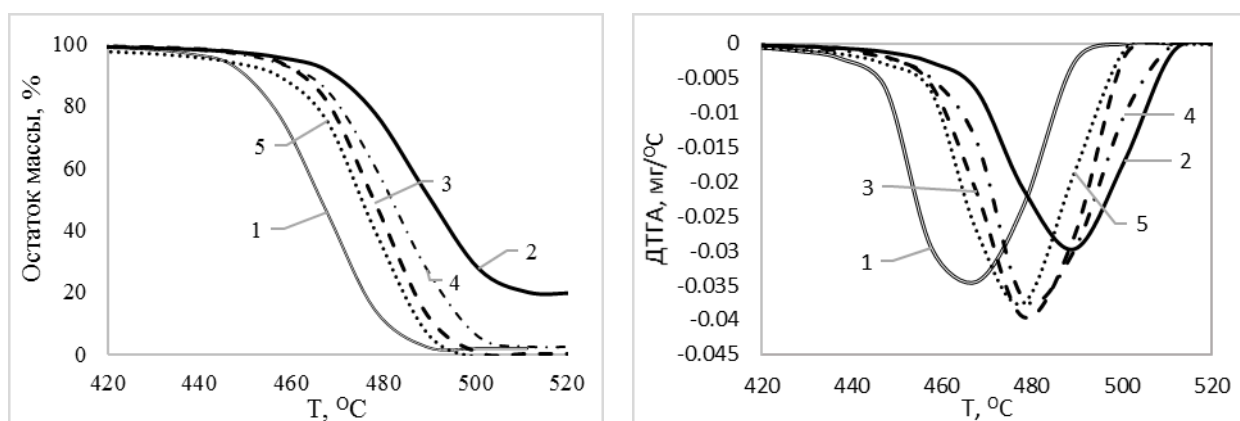


Рис.4.4.3.Кривые ТГА и ДТГА исходного ПЭВП Снолен и композитов на его основе:

- 1) ПЭВП исх; 2) ПЭВП+ ЛС-1%+УНТ₁₃₀₈ -0,1мас. %;
- 3) ПЭВП+ЛС-1%+С60 0,2 мас. %; 4) ПЭВП+ЛС-1%+С60-0,5 мас. %;
- 5) ПЭВП +сажа 2 мас. %

Эффект захвата свободных радикалов С60 отвечает за улучшение термостабильности полиэтилена высокой плотности. Таким образом, фуллерен С60, как ожидалось, может быть эффективным термическим стабилизатором для полимерных материалов, которые разлагаются расщеплением цепи с образованием свободных радикалов.

При введении сажи термостабильность композита несколько снижается. В этом случае 5%-ная потеря массы происходит при температуре 440 °С, что на 10 °С ниже композитов на основе ПЭВП при введении УНТ₁₃₀₈ и фуллерена С60. Из кривой ДТГА видно, что максимальная скорость деструкции этой композиции равна 0,035 мг/°С.

Данные термогравиметрического анализа композиций на основе ПЭВП Снолен

Композиции	$T_{\text{начала разложения}}, ^\circ\text{C}$	$T_{50\%-\text{ной потери массы}}, ^\circ\text{C}$	Максимальная скорость разложения, $\text{мг}/^\circ\text{C}$
ПЭВП Снолен	420	460	0,038
ПЭВП Снолен+УНТ ₁₃₀₈ -0,1 мас. %	455	485	0,03
ПЭВП Снолен+ЛС-1 мас. % +УНТ ₁₃₀₈ -0,1 мас. %	453	482	0,035
ПЭВП Снолен+ЛС-1%+С60 0,2 мас. %	450	480	0,04
ПЭВП Снолен+ЛС-1%+С60 0,5мас. %	465	480	0,035
ПЭВП Снолен+сажа-2 мас. %	440	465	0,035

Введение любых углеродсодержащих наполнителей значительно повышает температуру начала разложения, что, по всей видимости, связано с перехватом первоначально образующихся радикалов сопряженной системой двойных связей, которыми построены углеродные нанотрубки и сажа (рис. 4.4.4.).

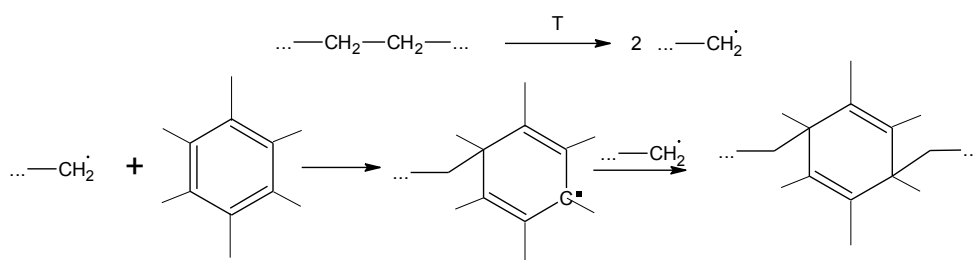


Рис. 4.4.4. Перехват радикалов, образующихся при гомолизе связей цепи полиэтилена сопряженной системой на поверхности углеродсодержащих нанонаполнителей

Предположение об ингибирующем действии наполнителей, в частности, согласуется с тем обстоятельством, что температура начала разложения увеличивается значительно в большей степени, чем температура, соответствующая максимальной скорости разложения. Причем, чем больше удельная поверхность наполнителя, тем больше температура начала разложения. Таким образом, показано, что введение углеродных нанотрубок повышает стабильность полиэтилена изученных марок к термической

деструкции, причем этот эффект связан с дезактивацией радикалов, первоначально образующихся при гомолизе связей С-С цепи полиэтилена.

В) Коэффициент линейного термического расширения (КЛТР) является одним из важнейших показателей, пренебрежение которым может разрушить любую конструкцию. Тепловое расширение является простейшим случаем изменения размеров и формы тела под действием одной лишь температуры [218].

Полиэтилен - это термопластический полимер, поэтому его физические свойства меняются с изменением температуры. Полимеры расширяются или сжимаются в зависимости от температуры в 6-9 раз сильнее, чем металлы.

Под влиянием повышенных температур пластиковые трубы, по сравнению с трубами из стали, расширяются в 6-20 раз больше для трубопроводов горячего водоснабжения и систем отопления. В статье [208] указано, что КЛТР полиэтилена $2 \cdot 10^{-4} 1/^\circ\text{C}$, что в 16,8 раз больше, чем для стали ($0,12 \cdot 10^{-4} 1/^\circ\text{C}$). Это может приводить к тому, что при изменении температуры на 10°C , разница деформаций на участке трубы длиной 100 м составит порядка 18,8 см.

По данным линейной дилатометрии при введении всего 0,05 мас. % нанодобавок в ПЭВП наблюдается заметное уменьшение КЛТР, что свидетельствует о возможном взаимодействии полиэтилена высокой плотности (ПЭВП) с углеродными нанотрубками и образования так называемой углеродной наноструктуры. Коэффициент линейного термического расширения исходного ПЭВП 273 равен $32 \cdot 10^{-5} 1/^\circ\text{C}$, а при введении 0,05 мас. % УНТ - $25 \cdot 10^{-5} 1/^\circ\text{C}$. Однако дальнейшее увеличение концентрации добавок не приводит к существенному снижению коэффициента линейного термического расширения. Максимальное снижение КЛТР происходит при концентрации УНТ 0,1 мас. %. Увеличение концентрации УНТ до 0,2 мас. % приводит к увеличению КЛТР. Возможно, при данной концентрации начинается агломерация нанотрубок и в большей степени на повышение температуры реагирует матрица ПЭВП (таблица 4.4.5.).

Таблица 4.4.5.

КЛТР композиций на основе ПЭВП 273+ УНТ₁₃₀₈

№	Образец	КЛТР*10 ⁻⁵ , 1/°С
1.	ПЭВП 273	32
2.	ПЭВП 273+ЛС-1%	35
3.	ПЭВП 273+УНТ ₁₃₀₈ -0,05 %	25
4.	ПЭВП 273+УНТ ₁₃₀₈ -0,1 %	23
5.	ПЭВП 273+УНТ ₁₃₀₈ -0,2 %	28
6.	ПЭВП 273+ЛС-1%+УНТ ₁₃₀₈ -0,05%	25
7.	ПЭВП 273+ЛС-1%+УНТ ₁₃₀₈ -0,1%	21
8.	ПЭВП 273+ЛС-1%+УНТ ₁₃₀₈ -0,2%	23

Таблица 4.4.6.

КЛТР композиций на основе ПЭВП 273 с УНТ₅₀₀ и УНТ₂₇₇

№	Образец	КЛТР*10 ⁻⁵ , 1/°С
1.	ПЭВП 273	32
2.	ПЭВП 273+ЛС-1%	35
3.	ПЭВП 273+УНТ ₂₇₇ -0,1%	23
4.	ПЭВП 273+ЛС-1%+УНТ ₂₇₇ -0,1%	24
5.	ПЭВП 273+ЛС-1%+УНТ ₅₀₀ -0,1%(УЗ)	23

Как известно, уменьшение коэффициента линейного расширения приводит к увеличению степени кристалличности и росту размеров кристаллов. Доказано, что добавление нанотрубок ускоряет процесс кристаллизации, так как нанотрубки действуют в качестве эффективного нуклеирующего агента. Наглядно это можно наблюдать из данных, представленных выше. При наполнении полиэтилена 0,1 мас. % УНТ₂₇₇ (табл.4.4.6) уменьшение КЛТР происходит с 32 для исходного ПЭВП до 21 для композиции с УНТ₁₃₀₈-0,1мас.%, до 23 для композиции с УНТ₅₀₀-0,1мас. % и до 24 для композиции с УНТ₂₇₇-0,1 мас. % (табл.4.4.7.), т.е. практически удельная поверхность нанотрубок не влияет на значение КЛТР.

Введение углеродных нанодобавок в полиэтилен приводит к улучшению теплофизических свойств, однако, как известно, совместимость полимерной матрицы и наполнителя можно дополнительно увеличить введением модификаторов.

В работе показано, что оптимальная концентрация модификатора составляет 1 мас. %. Уменьшение концентрации ЛС ниже 1 мас. % не приводит к изменению результатов. Введение модификатора несколько улучшает теплофизические свойства образцов. Из этого следует, что целесообразно использовать модифицированную полимерную матрицу для наполнения углеродными нанотрубками (рис. 4.4.5.).

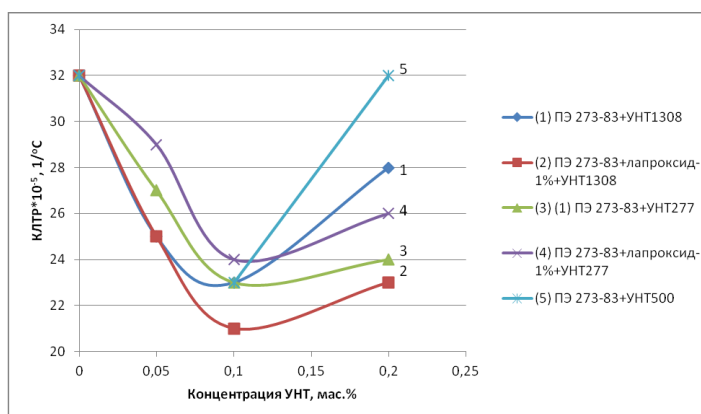


Рис. 4.4.5. Зависимость КЛТР от концентрации нанодобавок УНТ₁₃₀₈, УНТ₅₀₀ и УНТ₂₇₇

На основании полученных данных уменьшение КЛТР можно расположить в следующей последовательности:

$$\text{ПЭВП } 273+\text{ЛС}-1\%+\text{УНТ}_{277} < \text{ПЭВП } 273+\text{УНТ}_{277}=\text{ПЭВП } 273+\text{УНТ}_{1308},=\text{ПЭВП } 273+\text{УНТ}_{500} < \text{ПЭВП } 273+\text{ЛС}-1\%+\text{УНТ}_{1308}.$$

Изменение значения КЛТР для ПЭВП марки Снолен имеет похожий характер: добавление нанотрубок заметно снижает значение КЛТР, максимальное снижение значения КЛТР наблюдается при концентрации нанотрубок 0,1 мас. %, увеличение концентрации нанодобавки практически не влияет на КЛТР (табл. 4.4.7.). При добавлении 1 мас. % модификатора можно добиться снижения КЛТР почти на 10 единиц.

КЛТР композиций на основе ПЭВП Снолен + УНТ

№	Образец	КЛТР*10 ⁻⁵ , 1/°С
1.	ПЭВП Снолен	27
2.	ПЭВП Снолен+ЛС-1%	30
3.	ПЭВП Снолен+УНТ ₁₃₀₈ -0,05%	26
4.	ПЭВП Снолен+УНТ ₁₃₀₈ -0,1%	23
5.	ПЭВП Снолен+УНТ ₁₃₀₈ -0,2%	24
6.	ПЭВП Снолен+ЛС-1%+УНТ ₁₃₀₈ -0,05%	22
7.	ПЭВП Снолен+ЛС-1%+УНТ ₁₃₀₈ -0,1%	18
8.	ПЭВП Снолен+ЛС-1%+УНТ ₁₃₀₈ -0,2%	20
9.	ПЭВП Снолен+УНТ ₂₇₇ -0,1%	24
10.	ПЭВП Снолен+ЛС-1%+УНТ ₂₇₇ -0,1%	20

Композиции, наполненные нанотрубками с удельной поверхностью 277 м²/г, показывают более высокие значения КЛТР, чем композиции с УНТ₁₃₀₈, что, вероятно, связано с меньшей площадью контакта полимер-матрица. Нанотрубки с удельной поверхностью 1308 м²/г + ЛС позволяет улучшить результаты, снизив значение КЛТР с 27 до 20*10⁻⁵ 1/°С (рис. 4.4.6.).

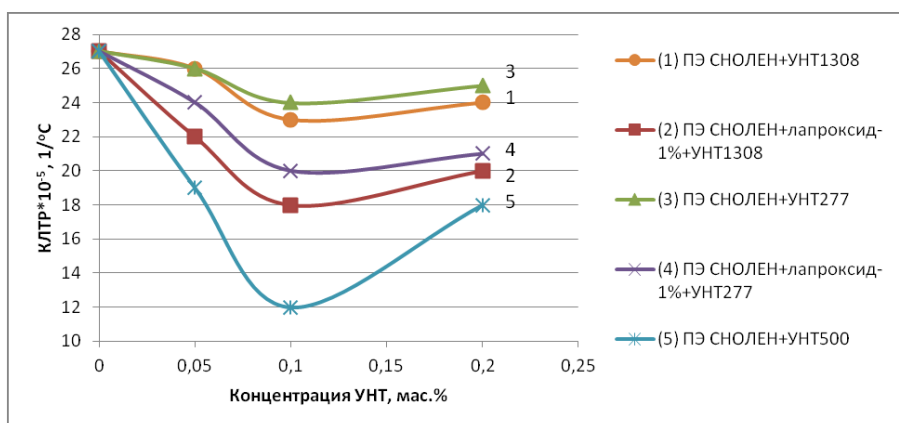


Рис. 4.4.6. КЛТР ПЭВП Снолен с модификатором и нанодобавками

При изучении композиций с УНТ₅₀₀, введенных в матрицу при воздействии ультразвукового воздействия, выявлено, что по сравнению с нанокompозитами на основе УНТ₁₃₀₈ и УНТ₂₇₇, они показали лучшие результаты: уменьшение КЛТР на 15 единиц по сравнению с исходным ПЭВП. Показано, что ультразвуковое воздействие обеспечивает сверхтонкое диспергирование нанодобавок, способствуя улучшению межфазного взаимодействия реагирующих веществ. Полученные значения КЛТР

(концентрация нанотрубок 0,1 мас. %) можно расположить в порядке уменьшения следующим образом:

ПЭВП Снолен+ЛС-1% (30) > ПЭВП Снолен+сажа -2% (28) > ПЭВП Снолен (27) > ПЭВП Снолен+УНТ₂₇₇ (24) > ПЭВП Снолен+УНТ₁₃₀₈ (23) > ПЭВП Снолен+ЛС-1%+УНТ₂₇₇ (20) > ПЭВП Снолен+ЛС-1%+УНТ₁₃₀₈ (18) > ПЭВП Снолен+УНТ₅₀₀ (УЗ) (12).

Таким образом, введение нанодобавок в ПЭВП приводит к снижению КЛТР нанокompозитов.

Г) Теплостойкость по Вика – это способность полимерных материалов не размягчаться (сохранять жесткость) при повышении температуры. Теплостойкость зависит от химического строения полимера, а также от содержания добавок. Введение нанонаполнителей в полимер показало увеличение теплостойкости полимера (табл. 4.4.8.).

Таблица 4.4.8.

Теплостойкость по Вика композиций
на основе полиэтилена разных марок + УНТ₁₃₀₈

№	Образец	Температура, °С
1.	ПЭВП 273	91
2.	ПЭВП Снолен	95
3.	ПЭВП 273+УНТ ₁₃₀₈ -0,1мас.%	108
4.	ПЭВП Снолен+УНТ ₁₃₀₈ -0,1мас.%	106
5.	ПЭВП 273-83+сажа 2 мас.%	100

При введении углеродных нанодобавок в полимерную матрицу возрастание теплостойкости по Вика возможно связано с увеличением степени кристалличности образцов композитов на основе ПЭВП. Показано, что введение 0,1 мас. % нанотрубок в ПЭВП 273 повышает теплостойкость по Вика с 91°С до 108°С. Для ПЭВП марки Снолен увеличение теплостойкости по Вика происходит от 95°С до 106°С (диаграмма 4.4.1.).

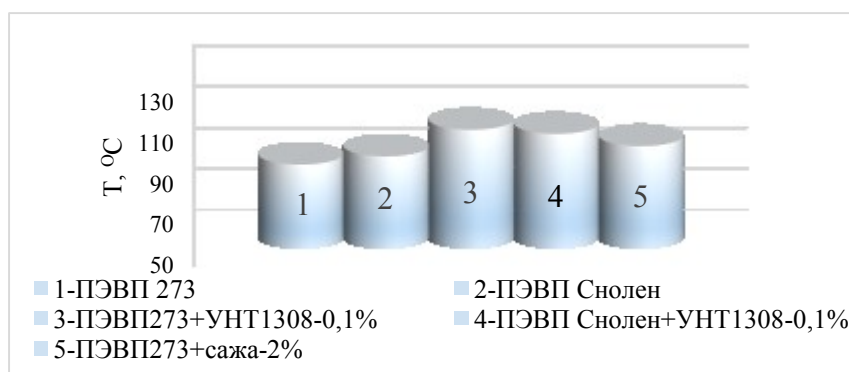


Диаграмма 4.4.1. Теплостойкость по Вика нанокomпозитов полиэтилена разных марок

Для композиций ПЭВП с 2 мас. % сажи показано, что температура размягчения по Вика увеличилась в меньшей степени: от исходного значения 91°С до 100°С.

Таким образом, отмечено, что при увеличении степени кристалличности композиций теплостойкость наполненного полимера повышается.

Д) Термический механический анализ, проведенный в работе, позволил оценить влияние наполнения наночастицами на вид термомеханической кривой, а также на температуру плавления исходного ПЭВП.

На рисунке 4.4.7. приведены термомеханические кривые, имеющие наиболее характерные различия (кривые для композитов ПЭВП+УНТ₂₇₇ 0,1 мас. % и ПЭВП+УНВ 0,1 мас. % не показаны, т.к. они практически совпадают с кривой для образца ПЭВП, наполненного УНТ₁₃₀₈ в концентрации 0,1 мас. %).

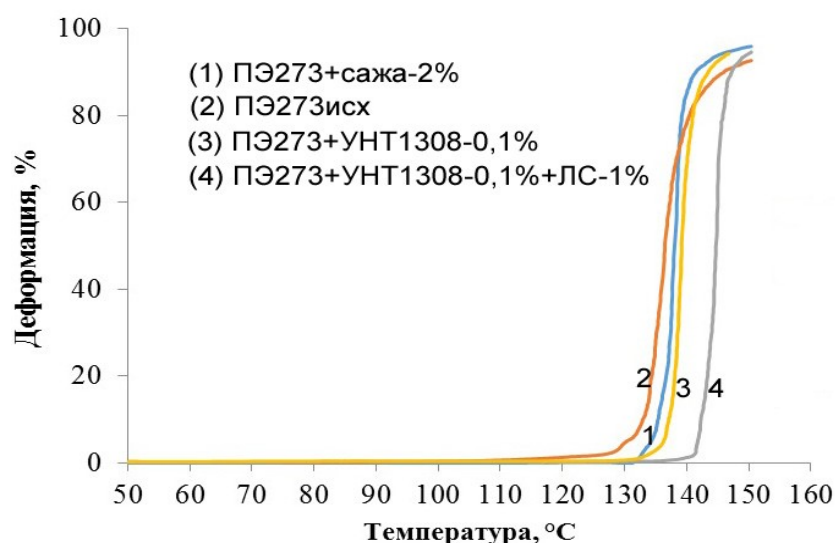


Рис.4.4.7. Термомеханические кривые исследованных образцов

Следует отметить, что все приведенные кривые имеют одинаковый вид, типичный для аморфно-кристаллического полимера с довольно высокой долей кристаллической фазы, которым и является ПЭВП. Т.к. образцы достаточно глубоко закристаллизованы, то в широком интервале температур (от 50 до 115-120°C) они не обнаруживают заметных деформаций, что связано с практически полным подавлением высокоэластического состояния. Резкое возрастание деформации и достижения ею максимальных значений для исследованных образцов происходит лишь при подходе к температуре плавления [219].

Рисунок 4.4.7. достаточно четко обнаруживает различие в температурах плавления исходного ПЭВП и наполненных образцов. Значения температур плавления для всех исследованных композитов, определенные по термомеханическим кривым, представлены в таблице 4.4.9.

Таблица 4.4.9.

Значения температур плавления исследованных образцов

Образец	Температура плавления, °С
ПЭВП 273	133
ПЭВП+УНТ ₁₃₀₈ 0,1%	141
ПЭВП+УНТ ₂₇₇ 0,1%	140
ПЭВП+УНВ 0,1%	140
ПЭВП+УНТ ₁₃₀₈ 0,1%+ЛС 1%	137
ПЭВП+сажа 2%	135

Из таблицы видно, что наполнение ПЭВП наночастицами несколько увеличивает температуру плавления композиционных материалов по сравнению с исходным полимером (от 133 до 141°C), что может быть объяснено увеличением степени кристалличности нанокомпозитов по сравнению с ПЭВП, однако вид нанонаполнителя практически не влияет на эту величину. Интересно, что добавление низкомолекулярного Лапроксида в нанокомпозит несколько снижает температуру его плавления со 141 °С до 137 °С. Образцы, наполненные сажей, практически не демонстрируют изменения температуры плавления по сравнению с ненаполненным ПЭВП.

Изучение термических и теплофизических характеристик показало увеличение жесткости нанокомпозита за счет повышения степени

кристалличности, при этом термостойкость и теплостойкость полимера также возрастают.

4.5. Исследование механических и релаксационных свойств нанокомпозиционных материалов

В виду того, что полимерные материалы в большинстве случаев эксплуатируются при умеренных деформациях и нагрузках, релаксационные процессы, которые всегда проявляются в данных условиях, оказываются часто даже более важными, чем явления разрушения. Фактически, механическую работоспособность полимерного тела определяют именно релаксационные процессы, а более важной характеристикой является модуль упругости. Влияние нанонаполнителей на механическую работоспособность и релаксационные свойства нанокомпозитов на основе ПЭВП освещено в литературе недостаточно широко.

В работе были проведены измерения кривых сжатия всех полученных образцов при комнатной температуре. Модуль упругости (E , МПа) исследованных образцов определялся по наклону начального участка кривой сжатия. По пересечению касательных к двум ветвям кривой определялся предел вынужденной эластичности (σ_y , МПа), соответствующий точке пересечения прямых. Кривая сжатия для исходного ненаполненного полиэтилена представлена на рисунке 4.5.1. Для всех остальных исследованных образцов кривые сжатия имеют аналогичный вид.

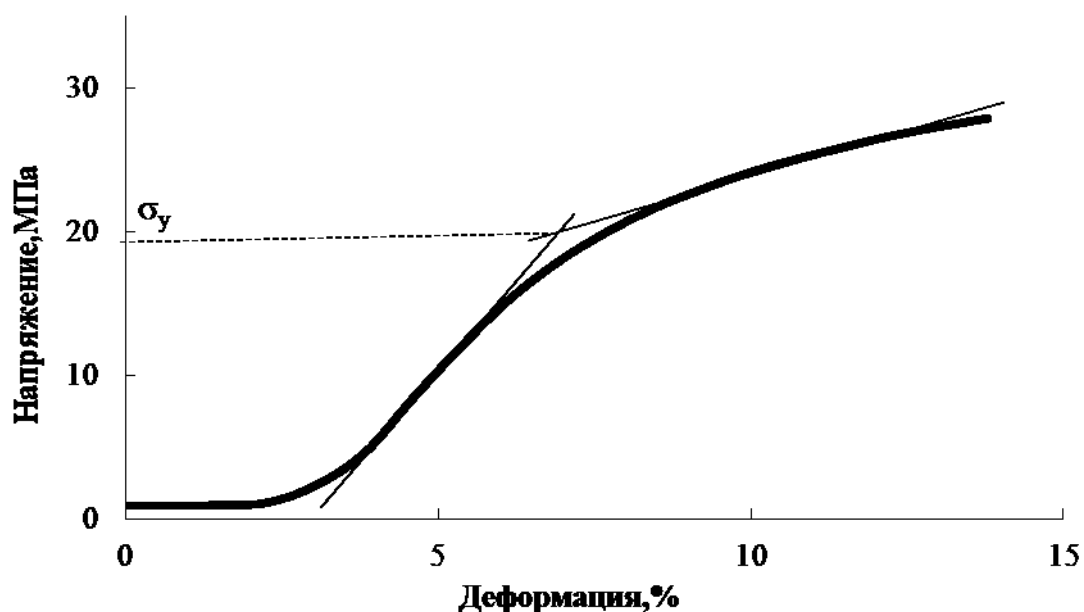


Рис. 4.5.1. Кривая сжатия исходного полиэтилена марки 273

В ходе проведенных испытаний для всех образцов были определены модуль упругости и предел вынужденной эластичности при сжатии. Результаты измерений и расчетов приведены в таблице 4.5.1.

Таблица 4.5.1.

Значения модуля упругости и предела вынужденной эластичности нанокompозитов

Образец	Модуль упругости при сжатии E , МПа	Предел вынужденной эластичности σ_y , МПа
ПЭВП исходный	310	20
ПЭВП+УНТ ₁₃₀₈ 0,05%*	536	24
ПЭВП+УНТ ₁₃₀₈ 0,1%	685	27
ПЭВП+УНТ ₁₃₀₈ 0,2%	522	30
ПЭВП+УНТ ₂₇₇ 0,05%	493	24
ПЭВП+УНТ ₂₇₇ 0,1%	613	24
ПЭВП+УНТ ₂₇₇ 0,2%	504	26
ПЭВП+УНВ 0,05%	520	23
ПЭВП+УНВ 0,1%	639	25
ПЭВП+УНВ 0,2%	618	26
ПЭВП+УНТ ₁₃₀₈ 0,1%+ЛС 0,5%	599	25
ПЭВП+УНТ ₁₃₀₈ 0,1%+ЛС 1%	517	24
ПЭВП+УНТ ₁₃₀₈ 0,1%+ЛС 1% с использованием УЗ	540	25
ПЭВП+УНТ ₂₇₇ 0,1% +ЛС 0,5%	484	26
ПЭВП+УНТ ₂₇₇ 0,1% +ЛС 1%	488	26
ПЭВП+сажа 2%	568	25

*Примечание: концентрация наполнителя и модификатора дана в массовых %

Из таблицы 4.5.1. видно, что наиболее низким модулем упругости обладают образцы исходного полиэтилена, не содержащего наполнителей (310 МПа). Наибольшим модулем упругости обладает образец исходного ПЭВП, наполненный 0,1 мас. % УНТ₁₃₀₈. Модуль упругости данного образца равен 685 МПа. Несколько меньшими модулями обладают образцы, наполненные УНТ₂₇₇ и УНВ (содержание наполнителя в обоих случаях также составляет 0,1 мас. %).

Во всех случаях образцы нанокompозитов, наполненных нанотрубками и нановолокнами, а также сажей, обладают существенно большим модулем упругости, чем исходный ПЭВП. В ряде случаев различие составляет более 100%. Наглядное представление этого факта приведено рисунке 4.5.2.

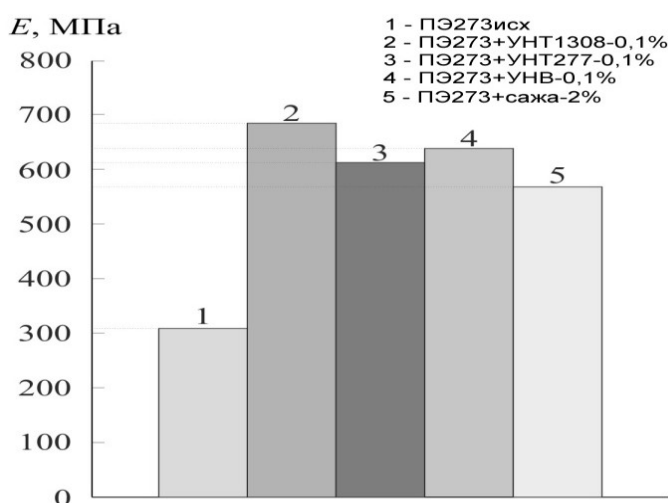


Рис. 4.5.2. Величина модуля упругости при сжатии композиционных материалов на основе ПЭВП, содержащих различные наполнители

Приведенная диаграмма также обнаруживает и тот факт, что использование нанонаполнителей в концентрации в 20 раз меньшей, чем содержание сажи в образцах, приводит к более значительному увеличению модуля упругости (модуль упругости нанонаполненных образцов в среднем на 10-15% выше, чем E образцов, наполненных сажей), а, следовательно, и жесткости материала. То есть, введение нанонаполнителей в ПЭВП может быть экономически целесообразнее, чем использование сажевых концентратов, несмотря на высокую стоимость наночастиц.

Предел вынужденной эластичности образцов в результате наполнения наночастицами меняется в меньшей степени (σ_y для нанонаполненных

материалов возрастает на величину от 20 до 50% в зависимости от вида и концентрации наполнителя), однако, во всех случаях σ_y для исходного ПЭВП меньше, чем для нанокомпозитов. Этот факт говорит о том, что наполненные материалы могут сохранять жесткость и формоустойчивость при действии больших значений напряжений. Сравнительная характеристика σ_y для различных нанокомпозитов приведена на рисунке 4.5.3.

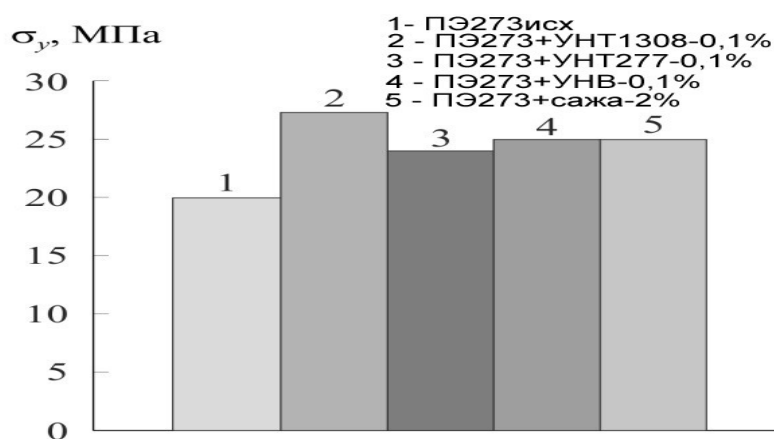


Рис. 4.5.3. Величина предела вынужденной эластичности композиционных материалов на основе ПЭВП, содержащих различные наполнители

На рисунке 4.5.4 показаны зависимости модуля упругости при сжатии от концентрации наполнителя в нанокомпозитах. Эти зависимости обнаруживают максимумы, причем наибольшая величина модуля упругости достигается при концентрации наполнителя 0,1 мас. % для всех исследованных нанодобавок.

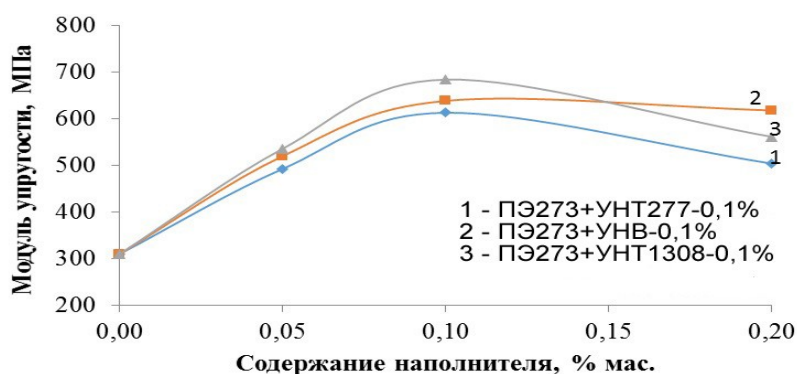


Рис. 4.5.4. Зависимость модуля упругости при сжатии нанокомпозитов от концентрации наполнителя

Возможно, это объясняется тем, что с ростом концентрации наночастиц они не могут однородно распределиться в нанокомпозите, агломерируясь в более крупные образования. Это может привести к концентрации напряжений и

снижению модуля упругости. Кроме того, некоторые авторы связывают подобный эффект уменьшения жесткости нанокомпозитов при высоких степенях наполнения с уменьшением подвижности макроцепей полимера вследствие взаимодействия с высокоразвитой поверхностью наполнителя [220]. Интересно, что подобная характеристика предела вынужденной эластичности (рис.4.5.5.) не обнаруживает экстремальной зависимости от концентрации, но она заметно увеличивается с ростом содержания наполнителя от 0 до 0,1 мас. %, а потом увеличивается очень слабо.

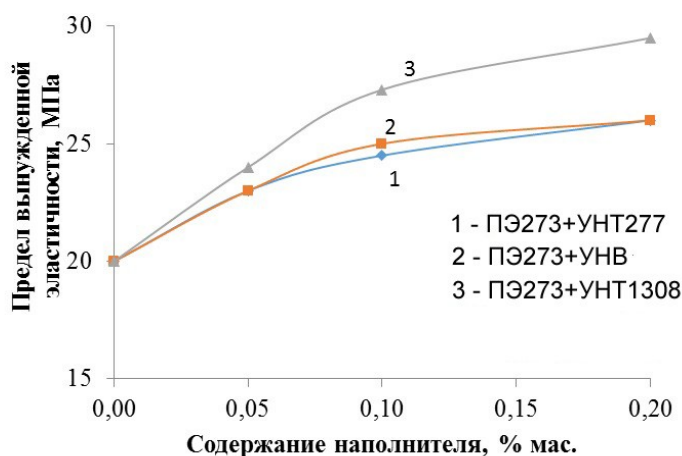


Рис. 4.5.5. Зависимость предела вынужденной эластичности нанокомпозитов от содержания нанонаполнителя

Приведенные графические зависимости позволяют отметить, что модуль упругости и предел вынужденной эластичности нанонаполненного полиэтилена достигают максимального значения при использовании в качестве наполнителя УНТ₁₃₀₈, имеющих удельную поверхность в несколько раз большую чем УНТ₂₇₇ и УНВ. Так, если E и σ_y для образцов ПЭВП+УНТ₁₃₀₈ 0,1% составляют 685 и 27 МПа соответственно, то для образцов ПЭВП+УНТ₂₇₇ 0,1% эти величины равны 613 и 24 МПа, а для композиции ПЭВП+УНВ 0,1% — 639 и 25 МПа.

Подобный эффект может быть связан с так называемым явлением наноадгезии, которое заключается в резком увеличении межфазной адгезии при введении УНТ и УНВ, которые значительно увеличивают площадь контакта полимер-наполнитель, благодаря большой удельной поверхности [149]. Также некоторые авторы [221] говорят о возможности адсорбционного

взаимодействия наночастиц с полиэтиленом, что объясняет эффект увеличения жесткости нанокомпозитов по сравнению с исходным полимером. Кроме того, увеличению жесткости образцов может способствовать некоторое увеличение степени кристалличности материалов, обусловленное тем, что наночастицы могут являться искусственными зародышеобразователями в процессе кристаллизации полимерной матрицы [222].

При анализе влияния содержания модификатора (Лапроксида 301Г) на модуль упругости и предел вынужденной эластичности на примере образцов, наполненных УНТ₁₃₀₈ и УНТ₂₇₇ на диаграммах (рис. 4.5.6. и 4.5.7.) показаны величины модуля упругости при различном содержании модификатора, при этом модификатор и наполнитель вводились в ПЭВП с использованием ультразвукового диспергатора и без него.

Наибольший модуль упругости наблюдается для нанокомпозита, не содержащего модификатор (658 МПа), но его присутствие необходимо для улучшения условий переработки наполненной смеси. Однако наполненные образцы даже в случае модификации (599 МПа), превосходят исходный полиэтилен (310 МПа) по модулю упругости почти в 2 раза.

Из рисунка 4.5.6. видно, что увеличение концентрации модифицирующего вещества с 0,5 до 1 мас. % приводит к некоторому падению E с 599 до 517 МПа, но данное явление можно свести к минимуму используя ультразвуковое смешение при приготовлении композиций. Подобный технологический прием позволяет получить более равномерное распределение частиц наполнителя в полиэтиленовой матрице, что и объясняет увеличение модуля упругости. Интересно, что увеличение количества модификатора в композитах на основе ПЭВП и УНТ₂₇₇ не приводит к изменению модуля упругости (рис. 4.5.7).

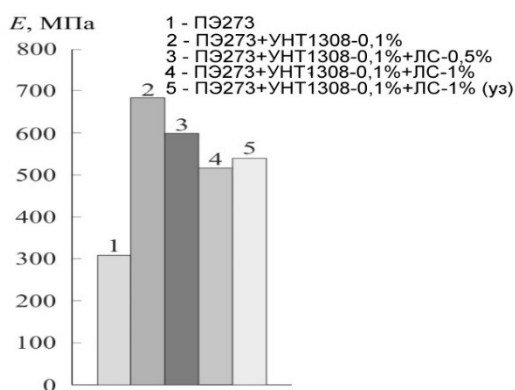


Рис.4.5.6. Зависимость модуля упругости композиционного материала, наполненного УНТ₁₃₀₈, от концентрации модификатора

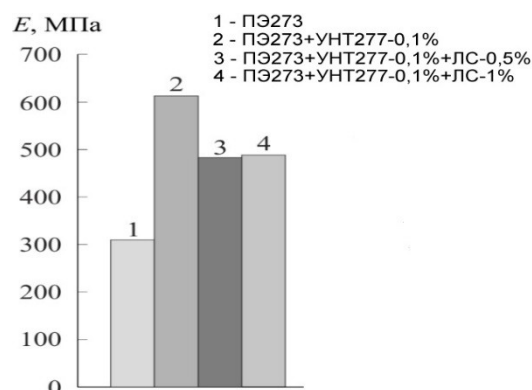


Рис.4.5.7. Зависимость модуля упругости композиционного материала, наполненного УНТ₂₇₇, от концентрации модификатора

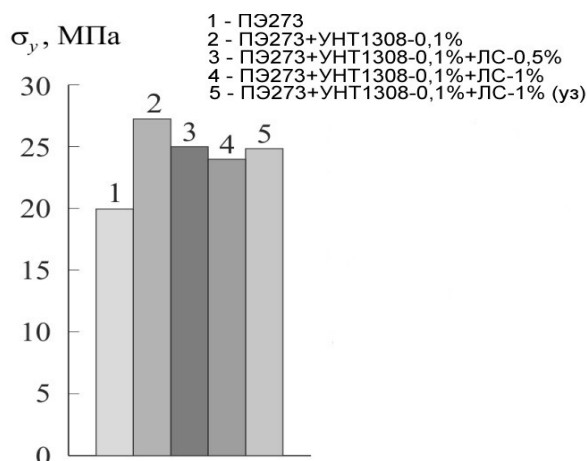


Рис.4.5.8. Зависимость σ_y нанокompозита, наполненного УНТ₁₃₀₈, от концентрации модификатора

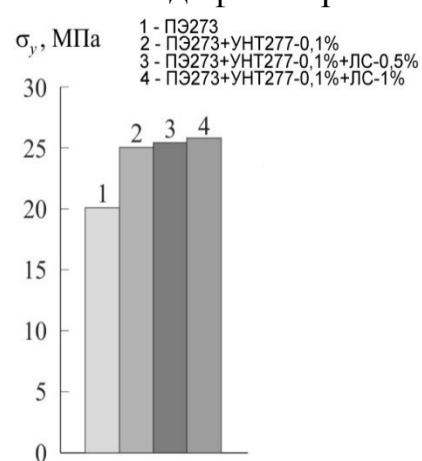


Рис.4.5.9. Зависимость σ_y нанокompозита, наполненного УНТ₂₇₇, от концентрации модификатора

Подобное явление наблюдается и на диаграммах, характеризующих предел вынужденной эластичности композиционных материалов при наличии модификаторов (рис. 4.5.8. и 4.5.9.). Влияние модификатора на σ_y в случае УНТ₂₇₇ практически отсутствует.

Из всех вышеприведенных данных можно сделать вывод о том, что наполнение ПЭВП наночастицами приводит к более чем двукратному увеличению модуля упругости, предела вынужденной эластичности, а, следовательно, и жесткости нанокompозитов, причем наибольший усиливающий эффект наблюдается при концентрации наночастиц 0,1 мас. %.

Введение модификатора в композит несколько уменьшает эти величины, однако, даже в этом случае наблюдаются очень высокие значения E и σ_y .

Данное исследование позволяет физически обоснованно оценить механическую работоспособность полимерного материала. Полимерный материал при его деформировании и нагружении может выдерживать значительные нагрузки, но с течением времени при постоянной деформации напряжение релаксирует и процесс релаксации может происходить настолько глубоко, что напряжение в ряде случаев может снижаться практически до нуля. В этом случае материал теряет способность сопротивляться деформированию и нагружению и не может использоваться как конструкционный [44].

В этом смысле полимерные материалы существенно отличаются по своему поведению от материалов на основе металлов и сплавов, а также от бетонов, в которых релаксация напряжения протекает на очень небольшую величину.

В работе изучение процесса релаксации напряжения проводили в условиях одноосного сжатия при постоянной деформации (3%). Деформация 3% была выбрана после измерения кривых сжатия, которые показывают, что при данной деформации, величина напряжения составляет примерно 2/3 от предела вынужденной эластичности, т.е. образец находится в аморфно-кристаллическом состоянии еще до перехода к вынужденной эластичности, а значит к размягчению.

Также по результатам испытаний на сжатие были отобраны партии образцов для изучения следующих зависимостей: зависимость релаксационных свойств нанокompозитов от концентрации наполнителя (самые высокомодульные образцы, наполненные УНТ₁₃₀₈), от концентрации модификатора (образцы на основе УНТ₁₃₀₈, содержащие различное количество Лапроксида), от вида наполнителя (образцы, содержащие различные наполнители в концентрации 0,1 мас. %, обеспечивающей самый высокий модуль упругости).

Скорость нагружения образцов составляла 0,75 мм/мин. Для исследования влияния вида наполнителя на релаксационные свойства композитов сравнивались образцы, содержащие 0,1 мас. % УНТ₁₃₀₈, УНТ₂₇₇, УНВ, а также образец, содержащий 2% сажи.

На рисунке 4.5.10. показаны кривые релаксации напряжения для исходного ПЭВП и ПЭВП, наполненного УНТ₁₃₀₈ в различных концентрациях, причем кривые релаксации для наполненного ПЭВП располагаются значительно выше, чем для ненаполненного. Это значит, что самыми низкими напряжениями при релаксации обладает исходный ПЭВП, а самыми высокими обладают композиты ПЭВП с нанотрубками при их концентрации 0,1 мас. % и 0,2 мас. %.

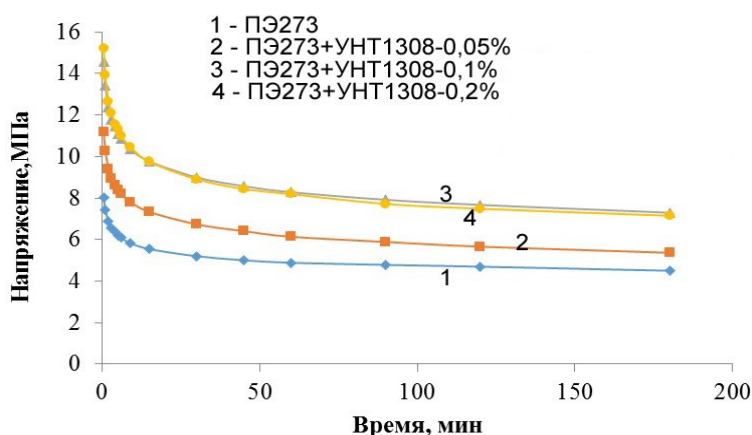


Рис. 4.5.10. Кривые релаксации напряжения для образцов ПЭВП, наполненных УНТ₁₃₀₈ в различной концентрации

Таким образом, для поддержания одной и той же деформации в условиях релаксации напряжения для нанонаполненных образцов требуются значительно большие напряжения. Это говорит о лучшей сопротивляемости деформированию и увеличению жесткости нанокомпозитов, наполненных УНТ₁₃₀₈, по сравнению с исходным ПЭВП. Поэтому использование нанонаполненного ПЭВП в качестве конструкционного материала может привести к увеличению надежности и продолжительности срока службы полимерных изделий и конструкций.

На рисунке 4.5.11. показаны кривые релаксации напряжения образцов ПЭВП, наполненных УНТ₁₃₀₈ и содержащих различное количество

модификатора Лапроксид 301Г, в том числе и обработанных ультразвуком. Здесь также наиболее низкие напряжения характерны для исходного ПЭВП, а наибольшие напряжения для нанокompозита на основе ПЭВП и УНТ₁₃₀₈, не содержащего модификатора. Обработка ультразвуком несколько увеличивает значения рассмотренных величин.

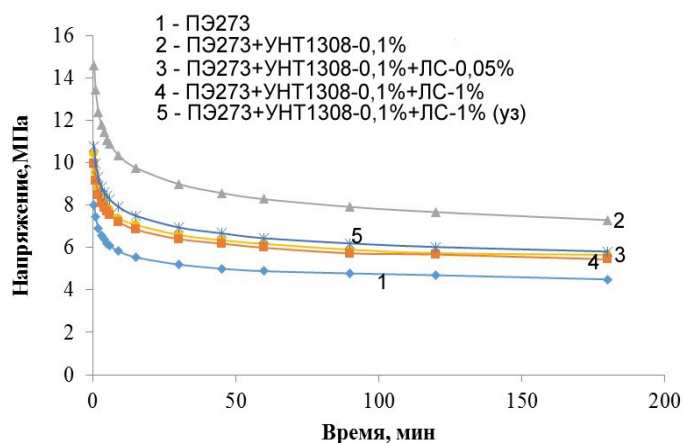


Рис. 4.5.11. Кривые релаксации напряжений для образцов ПЭВП+УНТ₁₃₀₈ 0,1%, содержащие Лапроксид

На рисунке 4.5.12. показаны кривые релаксации напряжения для наноматериалов, содержащих различные наполнители: УНТ₁₃₀₈, УНТ₂₇₇, УНВ (концентрация всех 0,1 мас. %) и сажу (2 мас. %). Наибольший усиливающий эффект характерен для системы, наполненной УНТ₁₃₀₈ при концентрации 0,1%; наименьший эффект характерен для наполнения обычной сажей.

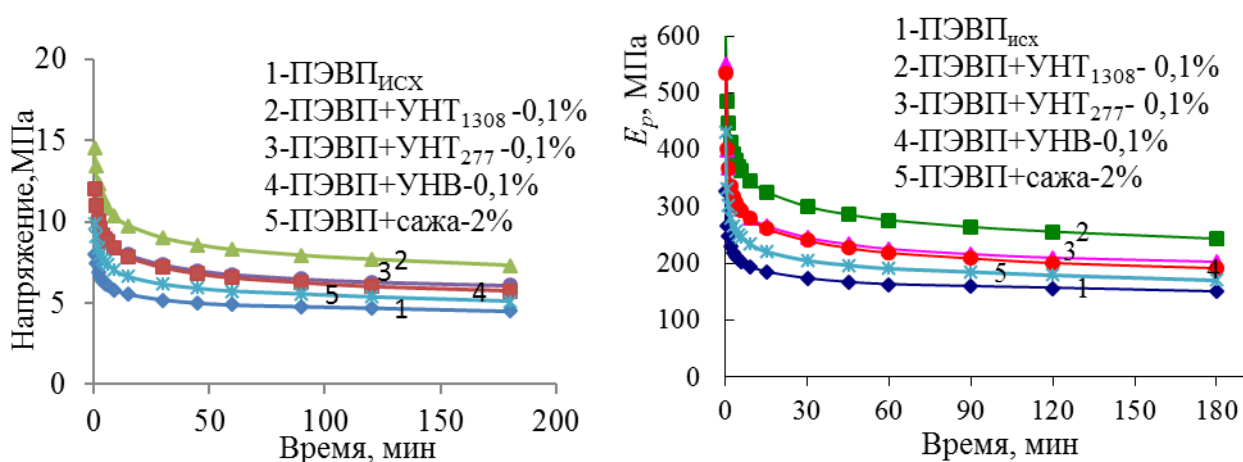


Рис. 4.5.12. Кривые релаксации напряжений (а) и изменения модуля при релаксации (б) композиций ПЭВП

Кривые, показанные на рисунках, характеризуют абсолютные величины релаксации напряжений. На рис. 4.5.12. также приведены аналогичные зависимости для изменения модуля при релаксации. Однако, представляет интерес проанализировать влияние нанонаполнителей на относительную величину спада напряжения в процессе релаксации, которая характеризует глубину протекания процессов релаксационных процессов.

На рисунке 4.5.13. показаны зависимости относительной релаксации (в долях от начального напряжения) для исходного ПЭВП и композитов, наполненных УНТ₁₃₀₈ в разной концентрации. Интересно, что относительный спад напряжений в исходном ПЭВП является наименьшим по сравнению с относительным спадом для нанокомпозитов, причем наибольший относительный спад напряжения характерен для композита, содержащего наибольшее количество нанотрубок УНТ₁₃₀₈. Наименьшей же глубиной протекания процессов релаксации для нанонаполненных композитов характеризуется образец ПЭВП, содержащий нанотрубки в концентрации 0,1 мас. %. Таким образом, введение нанотрубок в ПЭВП приводит к некоторому увеличению относительной величины релаксации, однако напряжения релаксации при этом также повышаются более чем в 2 раза.

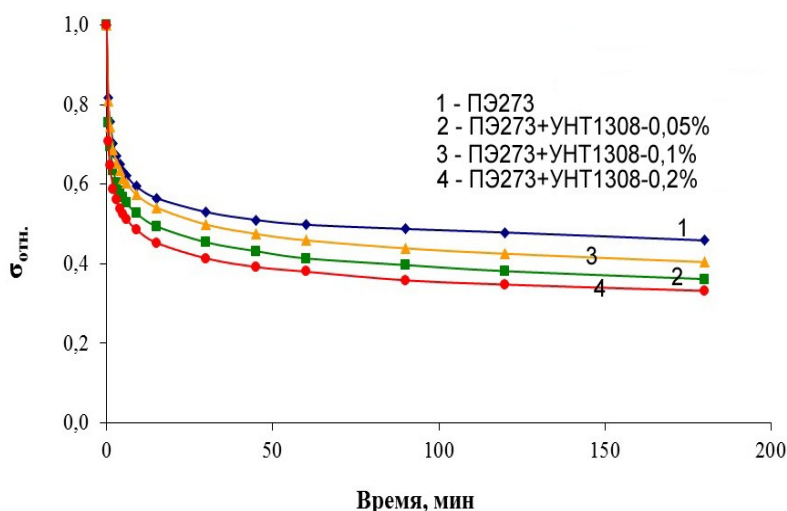


Рис. 4.5.13. Влияние концентрации УНТ₁₃₀₈ на величину относительной релаксации нанокомпозитов на основе ПЭВП

На рисунке 4.5.14. показаны кривые относительной релаксации в зависимости от концентрации модификатора в композитах ПЭВП+УНТ₁₃₀₈ 0,1 мас. %. Здесь также наблюдается увеличение относительного спада напряжения по сравнению с исходным ПЭВП, но не такое заметное, как при введении в композит нанотрубок УНТ₁₃₀₈ без модификатора. Т.е. введение Лапроксида, хотя и уменьшает величину напряжений релаксации и модулей, но при этом обеспечивает и меньшую глубину протекания релаксационных процессов, чем и может быть оправдано введение модификатора.

Та же картина наблюдается при анализе относительной релаксации для нанокompозитов, содержащих разного типа нанотрубки, нановолокна, а также сажу в качестве наполнителя (рис 4.5.15.). Из рисунка видно, что наименьшей глубиной протекания релаксационных процессов среди наполненных композитов, характеризуются образцы, содержащие УНТ₁₃₀₈ в качестве наполнителя, а наихудший показатель демонстрируют образцы, содержащие УНВ.

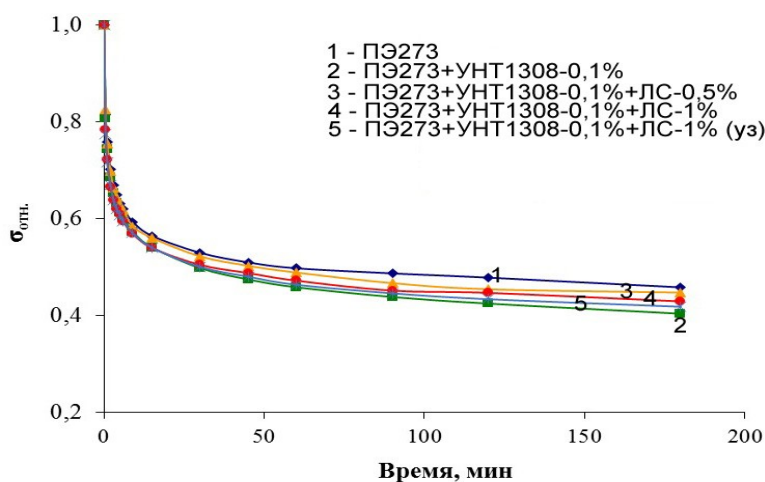


Рис. 4.5.14. Влияние концентрации модификатора на величину относительной релаксации нанокompозитов на основе ПЭВП и УНТ₁₃₀₈

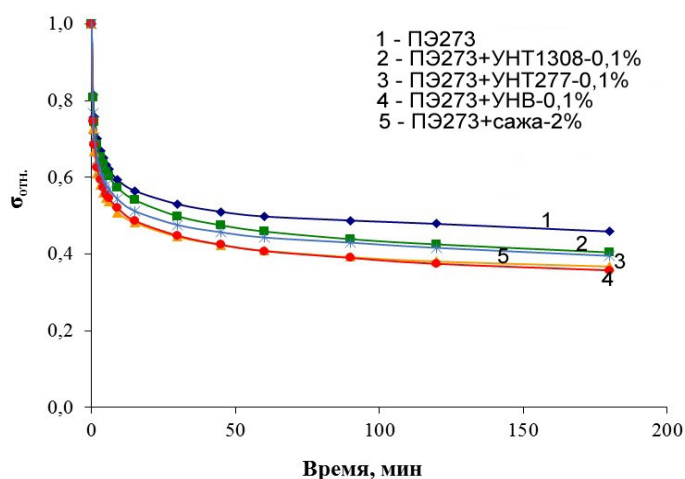


Рис. 4.5.15. Кривые относительной релаксации композитов на основе ПЭВП, содержащих различные наполнители

Таким образом, введение нанонаполнителей в ПЭВП значительно увеличивает напряжения релаксации в образцах нанокомпозитов, что говорит о лучшей механической работоспособности и формоустойчивости нанонаполненных материалов. Введение же в наносистему модификатора несколько снижает напряжения, обеспечивая при этом, однако, меньшую глубину протекания релаксационных процессов.

Одной из причин возрастания релаксации напряжений нанокомпозитов по сравнению с ненаполненным ПЭВП, а также причиной увеличения жесткости композитов может являться рост степени кристалличности ПЭВП при наполнении его наночастицами. Частицы наполнителя могут служить зародышами кристаллизации, что и приводит к увеличению степени кристалличности нанокомпозитов [149].

Для подтверждения данной гипотезы методом гидростатического взвешивания для некоторых образцов были измерены значения плотностей, по которым с использованием формулы 4 (глава 3.3.16.) была рассчитана ориентировочная величина степени кристалличности. Результаты измерений и расчетов плотности и степени кристалличности приведены в таблице 4.5.2.

Значения плотности и степени кристалличности
для исследованных нанокомпозитов

Образец	Плотность ρ , г/см ³	Степень кристалличности α , %
ПЭВП	0,948	54
ПЭВП+УНТ ₁₃₀₈ 0,05%	0,950	56
ПЭВП+УНТ ₁₃₀₈ 0,1%	0,955	60
ПЭВП+УНТ ₁₃₀₈ 0,2%	0,956	61
ПЭВП+УНТ ₂₇₇ 0,1%	0,953	58
ПЭВП+УНВ 0,1%	0,954	59
ПЭВП+УНТ ₁₃₀₈ 0,1%+ЛС0,5%	0,956	61
ПЭВП+УНТ ₁₃₀₈ 0,1%+ЛС 1%	0,957	61
ПЭВП+УНТ ₁ 0,1%+ЛС 1% УЗ	0,958	62
ПЭВП+сажа 2%	0,956	61

Из таблицы отчетливо видно, что при введении нанотрубок в ПЭВП, а также при увеличении их концентрации от 0,05 до 0,2 мас. %, несколько повышается плотность материалов. Т.к. концентрации вводимых добавок ничтожно малы и не могут повлиять на плотность образцов в достаточной степени, то увеличение плотности композитов можно связать с некоторым повышением степени кристалличности образцов. Влияние степени наполнения УНТ₁₃₀₈ на плотность и степень кристалличности образцов показана на рисунках 4.5.16. а и б соответственно. Данный факт может служить одним из объяснений увеличения жесткости и улучшения релаксационных свойств образцов при введении нанонаполнителей в ПЭВП.

Среди всех использованных нанонаполнителей (концентрация 0,1 мас. %) наибольшим влиянием на плотность обладают углеродные нанотрубки УНТ₁₃₀₈, нанотрубки УНТ₂₇₇ и нановолокна характеризуются немного меньшими значениями плотности и степени кристалличности. Интересно, что довольно высокими значениями плотности характеризуются саженасыщенные композиты (0,956 г/см³), однако, это может быть связано с тем, что содержание сажи (2 мас. %) намного больше, чем нанонаполнителей.

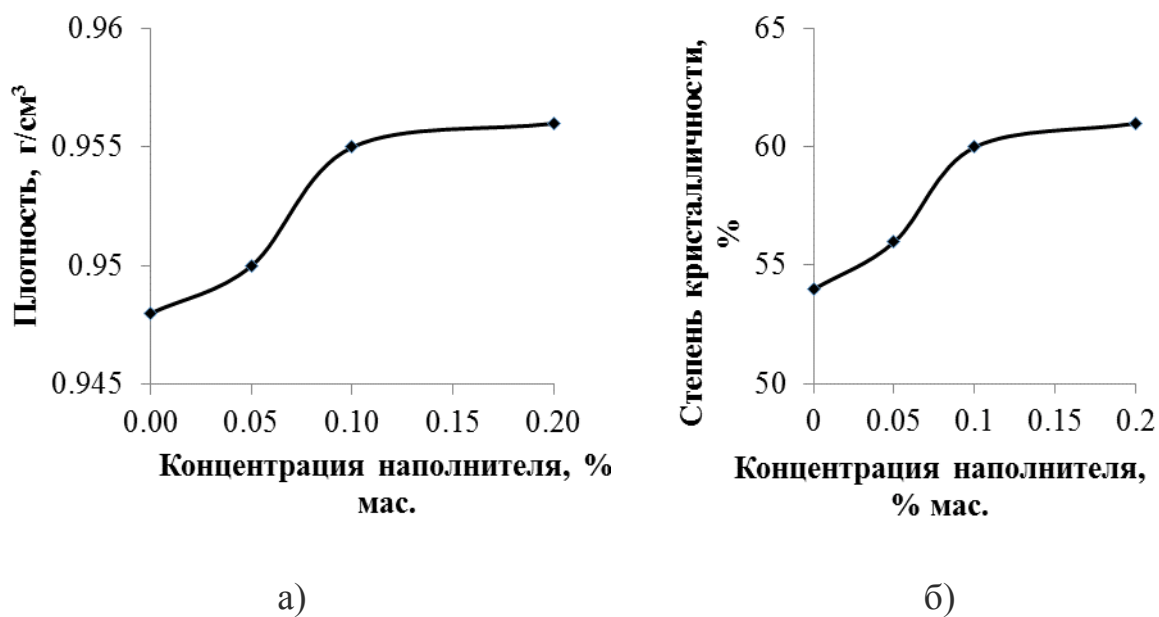


Рис. 4.5.16. Зависимость плотности (а) и ориентировочного значения степени кристалличности (б) нанокомпозитов на основе ПЭВП от содержания УНТ₁₃₀₈

Введение Лапроксида в нанокомпозиты несколько повышает их плотность и степень кристалличности, по сравнению с немодифицированными образцами. Изменение концентрации модификатора в образцах не оказывает влияния на исследованные величины.

Таким образом, введение нанонаполнителей в ПЭВП значительно увеличивает релаксацию напряжения в образцах нанокомпозитов, повышает их модуль упругости при сжатии, плотность и степень кристалличности, что говорит о лучшей механической работоспособности и формоустойчивости нанонаполненных материалов.

4.6. Разработка армированных материалов на основе нанонаполненного ПЭВП и тканей

Создание армированных материалов на основе ПЭВП является сложной задачей, связанной с высокой вязкостью, инертностью полиэтилена, низкими адгезионными характеристиками и, как следствие, невысокими физико-механическими свойствами, что создает большие технологические сложности при их получении и переработке. Нами разработана технология получения материалов на основе базальтовой (БЗ) и углеродной тканей (УГ) (полученных

прессованием) с использованием нанодобавок на основе ПЭВП и были изучены их физико-механические и деформационные характеристики.

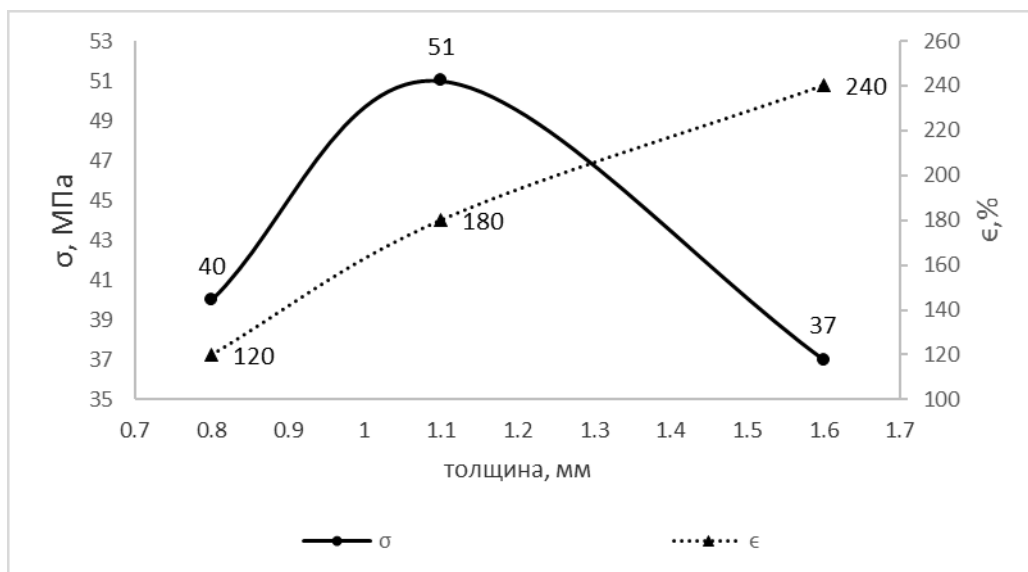


Рис. 4.6.1. Зависимость прочности и деформации композита ПЭВП Снолен+БЗ ткань от толщины ткани

Видно, чем больше толщина пропитанного БЗ тканью композита, тем выше деформационные свойства, при этом разрушающее напряжение при растяжении проходит через максимум для композита с толщиной 1,1 мм (рис. 4.6.1.). Соотношение ПЭВП и ткани составляло 80 мас. % : 20 мас. %.

Армируя нанонаполненный ПЭВП базальтовой тканью, обнаружено повышение прочности при растяжении, которая увеличивается с 50 МПа для исходного композита до 71 и 67 МПа для композитов с УНТ₁₃₀₈ и УНТ₂₇₇ соответственно.

На рисунке 4.6.2. показаны кривые деформационно-прочностных свойств армированных материалов на основе ПЭВП при введении нановолокон и нанотрубок с разной удельной поверхностью, полученные прессованием. Введение нанодобавок при армировании БЗ тканью позволяет увеличить прочность при растяжении композитов приблизительно на 40% по сравнению с исходным ПЭВП.

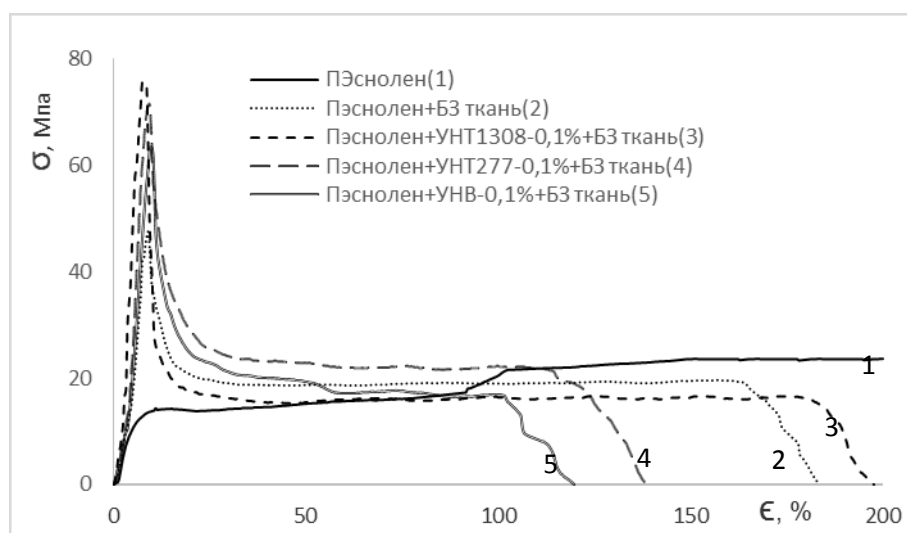


Рис.4.6.2. Прочность при растяжении нанокompозитов на основе ПЭВП Снолен, армированных БЗ тканью

Сравнивая эффективность различных нанодобавок, можно отметить, что введение нанодобавок с большей удельной поверхностью (УНТ₁₃₀₈) в армированный базальтовой тканью ПЭВП Снолен приводит к максимуму (71 МПа) прочности при растяжении (рис.4.6.2.). Введение нановолокон в композит приводит к повышению прочности на 22% по сравнению с исходным композитом.

При введении добавок фуллерена в армированные материалы прочностные свойства существенно возрастают по сравнению с исходными армированными композитами, при этом, чем больше степень наполнения фуллереном, тем больше прочность при растяжении (рис. 4.6.3.). По сравнению с УНТ₁₃₀₈ введение С60 увеличивает свойства композитов в меньшей степени, но свойства композитов с фуллереном сопоставимы со свойствами армированных материалов, наполненных УНТ₂₇₇. Наполнение фуллереном эффективнее, чем УНВ (прочность при растяжении 67 МПа для композитов с С60 и 61 МПа для композитов с УНВ).

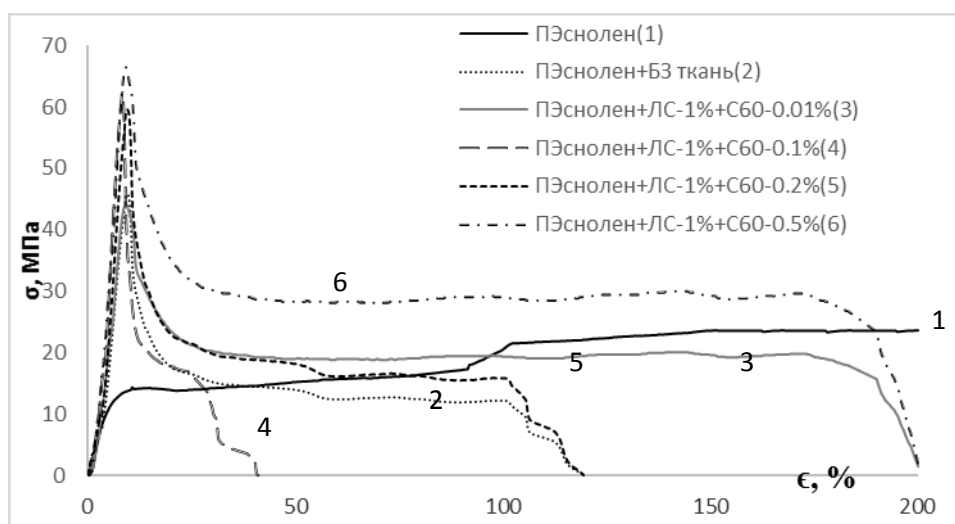


Рис. 4.6.3. Деформационно-прочностные свойства композитов на основе ПЭВП Снолен с добавкой фуллерена, армированных БЗ тканью

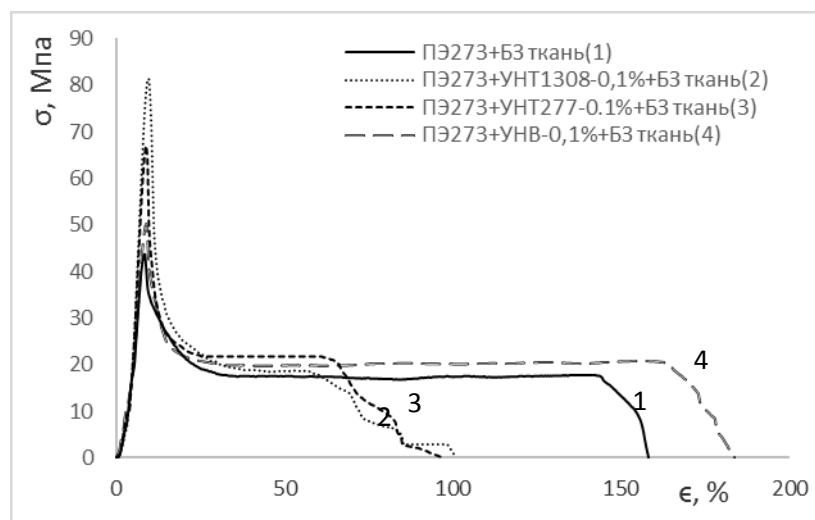


Рис. 4.6.4. Деформационно-прочностные свойства композитов на основе ПЭВП 273 с добавкой УНТ и УНВ, армированных БЗ тканью

На рисунке 4.6.4. показаны деформационно-прочностные свойства материалов на основе ПЭВП 273 и базальтовой ткани. Установлено, что введение УНТ₁₃₀₈ 0,1мас. % в армированную композицию приводит к повышению прочности при растяжении (52 для исходного композита до 79 МПа для композитов с УНТ₁₃₀₈), т.е. на 52%, а при введении УНТ₂₇₇ прочность повышается на 33%. При введении УНВ в ПЭВП 273, армированный тканями, прочность при растяжении повышается в меньшей степени, однако, увеличивается относительное удлинение при разрыве композитов на 20%.

При введении ЛС в композиции несколько снижается прочность при растяжении, однако деформация композитов повышается (рис. 4.6.5.).

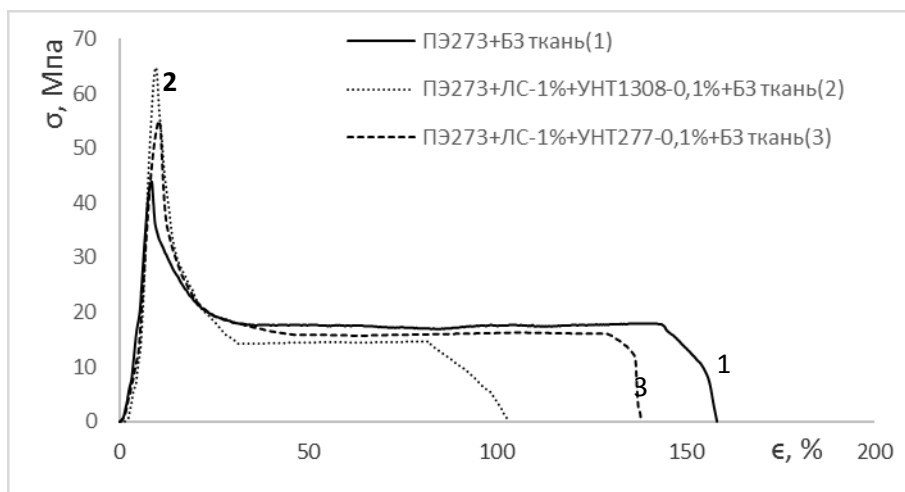


Рис. 4.6.5. Деформационно-прочностные свойства композитов на основе ПЭВП 273 и БЗ ткани

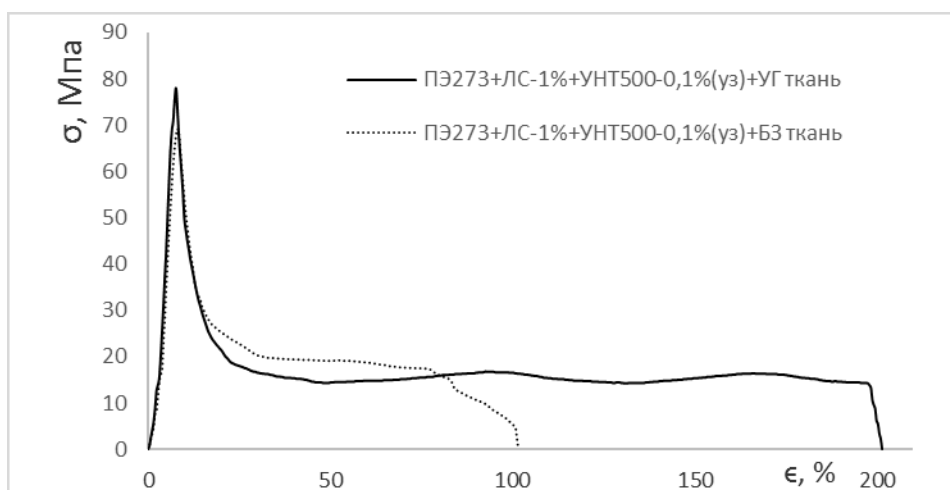


Рис. 4.6.6. Прочность при растяжении композитов на основе ПЭВП 273, армированных базальтовой и углеродной тканью

На рисунке 4.6.6. показано сравнение свойств нанокompозитов на основе ПЭВП 273, армированных базальтовой и углеродной тканями. Хотя разница в деформации композитов большая (для композитов на основе БЗ ткани-102%, на основе УГ ткани – 200%), их прочности при растяжении практически не отличаются (около 80 МПа).

Введение модификатора Лапроксид позволяет улучшить деформационно-прочностные свойства армированного углеродной тканью композита с нанотрубками, особенно на основе УНТ с удельной поверхностью $500 \text{ м}^2/\text{г}$

после ультразвукового воздействия, очевидно за счет лучшей пропитки углеродной ткани.

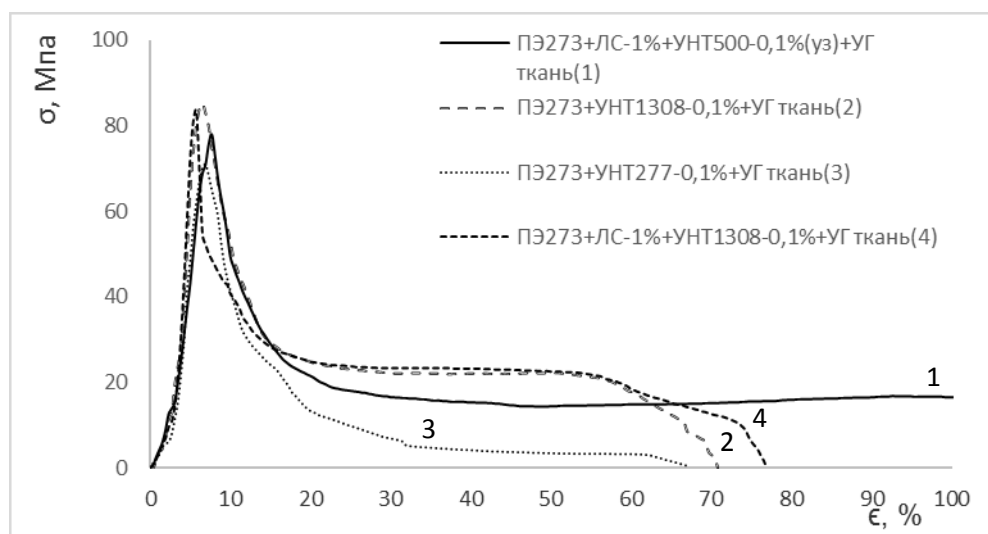


Рис.4.6.7. Прочность при растяжении нанокompозитов на основе ПЭВП 273, армированных углеродной тканью

На диаграмме 4.6.1. представлены сравнительные свойства армированного базальтовой и углеродной тканью ПЭВП 273 и Снолен с нанодобавками с разной удельной поверхностью. Композиционные материалы на основе базальтовой ткани более привлекательны благодаря своей меньшей себестоимости, большей доступности, причем свойства композитов на её основе сопоставимы со свойствами композитов, армированных углеродной тканью. Максимальные значения показателей наблюдаются для композитов с добавкой УНТ₁₃₀₈ на основе углеродной ткани. Кроме того, интересно отметить, что введение модификатора Лапроксида приводит к некоторому снижению показателей, однако получение композиций с применением ультразвука улучшает свойства.

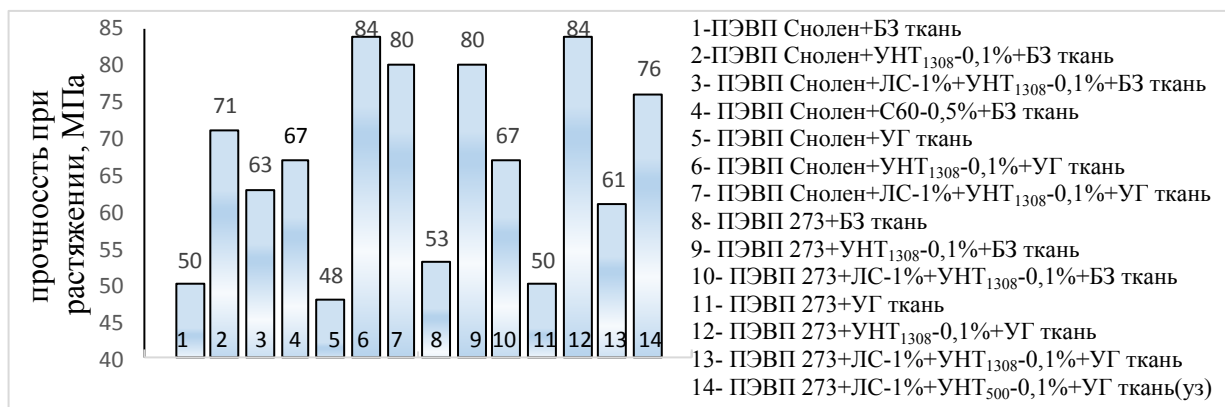


Диаграмма 4.6.1. Прочность при растяжении композитов, армированных БЗ и УГ тканью

В таблице 4.6.1. показаны деформационно-прочностные свойства композитов ПЭВП+БЗ ткань.

Таблица 4.6.1.

Деформационно-прочностные свойства композитов на основе ПЭВП различных марок и базальтовой ткани

№	Композиционные материалы	σ , МПа	ϵ , %
1.	ПЭВП273+БЗ ткань	53	156
2.	ПЭВП273+УНТ ₁₃₀₈ -0.1%+БЗ ткань	80	140
3.	ПЭВП273+УНТ ₂₇₇ -0.1%+БЗ ткань	69	64
4.	ПЭВП273+УНВ-0.2%+БЗ ткань	58	86
5.	ПЭВП273+ЛС-1%+УНТ ₁₃₀₈ -0.1%+БЗ ткань	67	102
6.	ПЭВП273+ЛС-1%+УНТ ₅₀₀ -0.2%+БЗ ткань	59	200
7.	ПЭВП273+ЛС-1%+УНТ ₂₇₇ -0.1%+БЗ ткань	60	230
8.	ПЭВП Снолен+БЗ ткань	50	68
9.	ПЭВП Снолен+УНТ ₁₃₀₈ -0,1%+БЗ ткань	71	140
10.	ПЭВП Снолен+УНТ ₂₇₇ -0,1%+БЗ ткань	67	196
11.	ПЭВП Снолен+УНВ-0,1%+БЗ ткань	61	112
12.	ПЭВП Снолен+ЛС-1%+УНТ ₁₃₀₈ -0,1%+БЗ ткань	63	102
13.	ПЭВП Снолен+ С60-0,5%+БЗ ткань	67	107
14.	ПЭВП Снолен+ЛС-1%+С60-0,5%+БЗ ткань	65	163
15.	ПЭВП Снолен+сажа-2%+БЗ ткань	48	103

Установлено, что введение УНТ и фуллерена в армированные базальтовой тканью композиты на основе изученных марок ПЭВП позволяет существенно увеличить их деформационно-прочностные свойства. Модифицирование Лапроксидом композитов несколько снижает прочность при растяжении и приводит к увеличению деформации. Введение сажи не эффективно для повышения свойств композиционных материалов.

Было изучено влияние низких температур на физико-механические характеристики армированных нанокомпозитов на основе ПЭВП (диаграмма 4.6.2.).

Результаты показывают, что после выдержки в течение 100 суток при температуре -30°C прочность композитов на основе ПЭВП и тканей резко снижается (с 50 до 34 МПа). Только при введении в композиты нанотрубок свойства при пониженной температуре сохраняются в большей степени, особенно для композитов с УГ тканью. Для композитов ПЭВП/лсх+БЗ ткань разрушающее напряжение при пониженной температуре снижается на 30%. Для композитов, наполненных нанодобавками, снижение разрушающего напряжения наблюдается приблизительно на 10 %. Наименьшее снижение свойств наблюдается для композитов при введении УНТ₁₃₀₈ 0,1 мас. % (с 84 до 76 МПа).

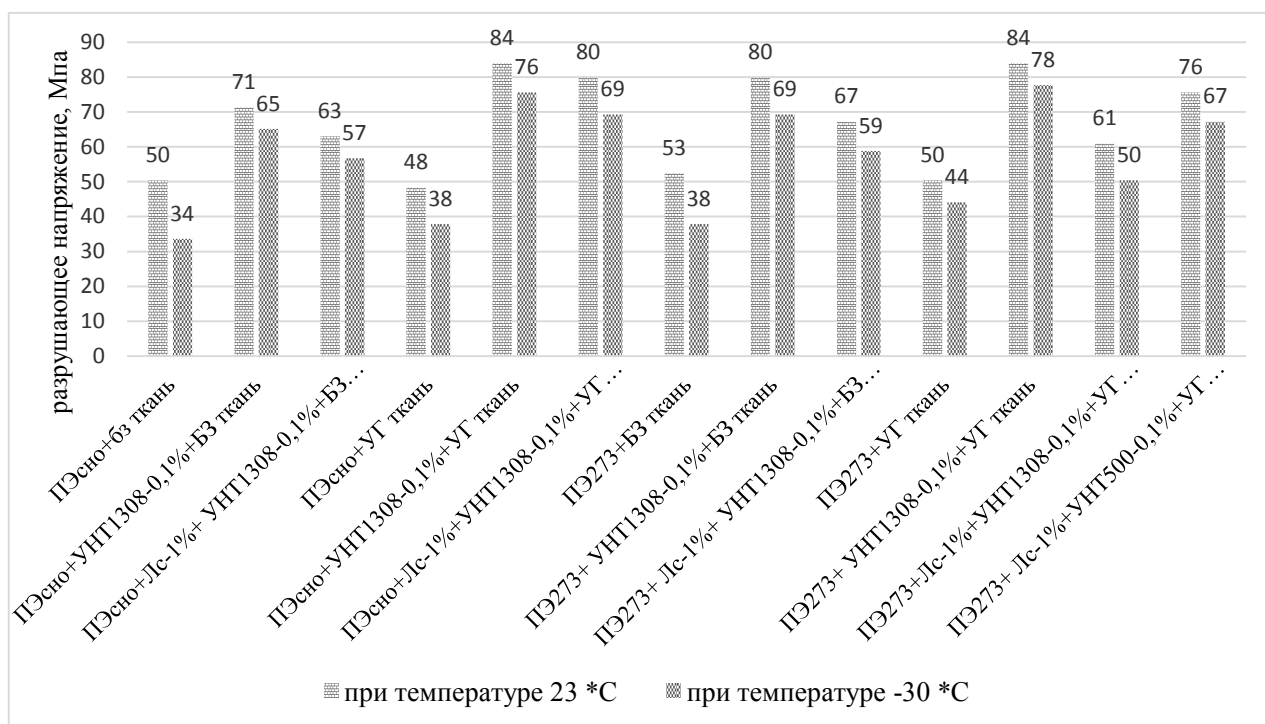


Диаграмма 4.6.2. Прочность при растяжении композитов после выдержки 30 суток при температуре -30°C

В работе установлено, что после воздействия УФ излучения в течение 120 часов деформационные свойства материалов резко снижаются, особенно для композитов без введения УНТ.

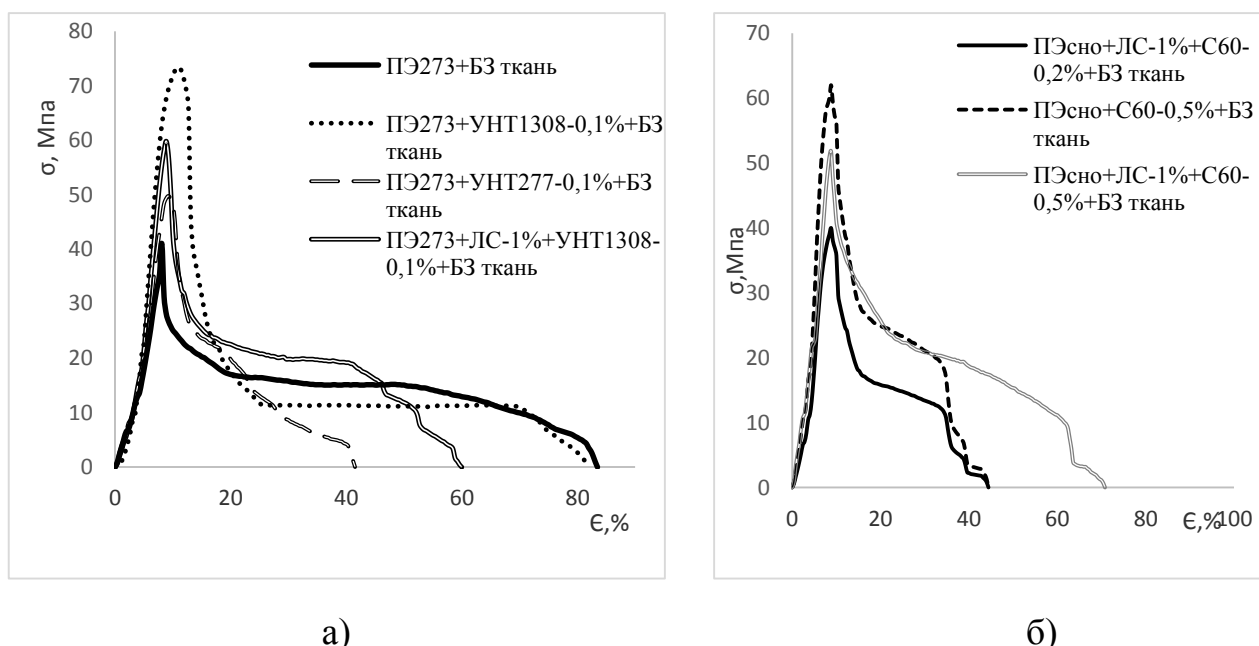


Рис.4.6.8. Изменение прочностных свойств после воздействия УФ излучения в течение 120 ч армированных нанокомпозитов на основе ПЭВП и тканей: а) на основе ПЭВП273 б) на основе ПЭВП Снолен

Таблица 4.6.2.

Изменение прочности при растяжении композитов при воздействии УФ излучения

№	Композиционные материалы	σ , МПа	σ , МПа при уф	Снижение свойств, %
1.	ПЭВП273+БЗ ткань	52	41	21
2.	ПЭВП273+УНТ ₁₃₀₈ -0.1%+БЗ ткань	79	71	10
3.	ПЭВП273+УНТ ₂₇₇ -0.1%+БЗ ткань	69	58	16
4.	ПЭВП273+ЛС-1%+УНТ ₁₃₀₈ -0.1%+БЗ ткань	67	58	13
5.	ПЭВП273+ЛС-1%+УНТ ₅₀₀ -0.2%+БЗ ткань	59	48	18
6.	ПЭВП273+ЛС-1%+УНТ ₂₇₇ -0.1%+БЗ ткань	61	50	18
7.	ПЭВП Снолен+БЗ ткань	50	40	20
8.	ПЭВП Снолен+УНТ ₁₃₀₈ -0,1%+БЗ ткань	71	64	10
9.	ПЭВП Снолен+УНТ ₂₇₇ -0,1%+БЗ ткань	67	58	13
10.	ПЭВП Снолен+УНВ-0,1%+БЗ ткань	61	52	15
11.	ПЭВП Снолен+ЛС-1%+УНТ ₁₃₀₈ -0,1%+БЗ ткань	63	54	14
12.	ПЭВП Снолен+ С60-0,5%+БЗ ткань	67	62	7

13	ПЭВП Снолен+ЛС-1%+С60-0,5%+БЗ ткань	65	58	11
14	ПЭВП Снолен+сажа-2%+БЗ ткань	48	37	22

При введении нанотрубок и модификатора в армированные композиты стойкость к действию УФ излучения возрастает. Можно отметить (рис. 4.6.8., б), что для композита с УНТ₁₃₀₈ 0,1 мас.% снижение прочности составляет всего 10 %. Композиты, наполненные фуллереном-сильным антиоксидантом, более устойчивы при воздействии УФ излучения, при этом снижение прочности наблюдается только на 7% (табл. 4.6.2).

Как сказано в литературном обзоре, одним из основных свойств, которое необходимо оценивать для ПЭВП, используемого в частности для производства труб, является стойкость к трещинообразованию.

Стойкость к растрескиванию под действием окружающей среды является одной из наиболее распространенных причин хрупкого разрушения термопластичных (в особенности аморфных) полимеров, известных в настоящее время. Растрескивание при эксплуатации пластмассовых изделий под воздействием окружающей среды может составлять около 15-30% [223-224].

В работе большое внимание уделено изучению устойчивости к растрескиванию армированных нанокомпозитов на основе ПЭВП. Были использованы два метода оценки стойкости к трещинообразованию: 1 – определение деформации образцов, при которой фиксируется начало образования трещины, при постоянном напряжении и температуре 80°С; 2 – определение размеров трещин на поверхности образца, находящегося в специальной форме под действием температуры 80° С. Как видно из рис. 11, за 240 часов испытания исходный армированный композит деформируется приблизительно на 8 % с образованием более глубокой трещины, чем нанокомпозиты на основе тканей, которые деформируются только на 3 %.

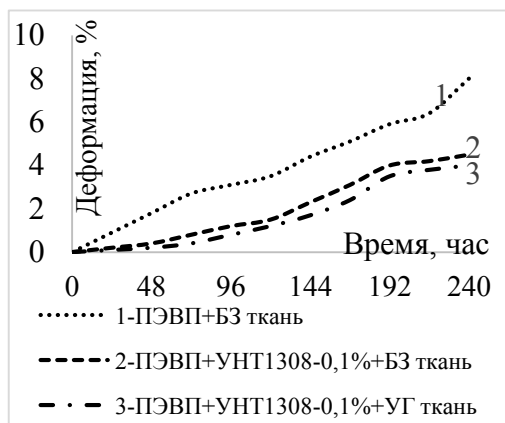


Рис. 4.6.9. Зависимость деформации от времени при постоянной нагрузке армированных нанокомпозитов на основе ПЭВП

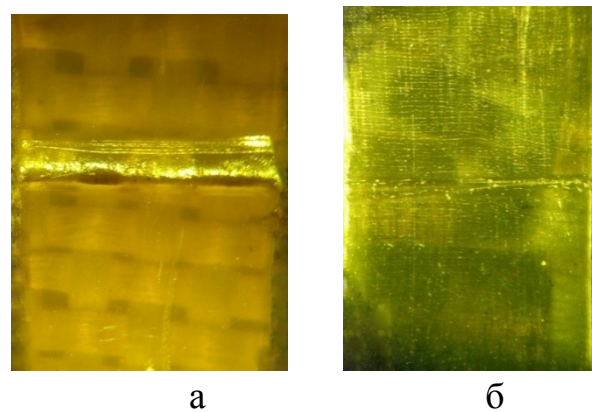


Рис. 4.6.10. Микрофотографии образования трещины в композите ПЭВП + БЗ (а) и ПЭВП + УНТ₁₃₀₈ + БЗ (б) (250х)

На рис. 4.6.10. а и б видно, что образование трещины на поверхности образца происходит с большей скоростью в композите без нанодобавки.

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

5. Выводы

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

6. Список литературы

1. Кац Г. С., Милевски Д. В. Наполнители для полимерных композиционных материалов; Справочное пособие; Пер. с англ./под ред. Бабаевского П.Г. – М.: Химия, 1981. 736 с.
2. Петухова Е. С. Выбор перспективного полиэтилена марки ПЭ-100 и направления его переработки // Молодой учёный: материалы III. 2014. С. 81–83.
3. Коршак В. В. Технология пластических масс. Изд. 3-е, перераб. и доп. М.: Химия, 1985. 560 с.
4. Уайт Дж. Л., Чой Д. Д. Полиэтилен, полипропилен и другие полиолефины/ пер. с англ. под. ред. Е. С. Цобкалло. СПб.: Профессия, 2006. 256 с.
5. Семчиков Ю. Д. Высокомолекулярные соединения. М.: Издательский центр «Академия», 2005. 368 с.
6. Киреев В. В. Высокомолекулярные соединения. В 2 частях. Учебник. М.: Юрайт, 2016. 336 с.
7. Демина В. А. Химия диэлектриков. М.: Электронное издание, 2006. 247 с.
8. Все про полиэтилен [Электронный ресурс]. URL: <http://propolyethylene.ru/index/teplota-sgoraniya.html>.
9. Тадмор З., Гогос К. Теоретические основы переработки полимеров. Пер. с англ. под. ред. Р.В. Торнера. М.: Химия, 1984. 663 с.
10. Молекулярная структура полиэтилена [Электронный ресурс]. URL: <http://www.studfiles.ru/preview/440388/#2>.
11. Крыжановский В.К., Кербер М.Л., Бурлов В.В. Производство изделий из полимерных материалов. СПб.: Профессия, 2005. 464 с.
12. Архипова З.В., Григорьев В.А. и др. Полиэтилен низкого давления: научно-технические основы промышленного синтеза. Л.: Химия, 1980. 280 с.
13. Макаров В.Г., Коптенармусов В.Б. Промышленные термопласты: Справочник.: М, 2003. – 208 с.

14. Grigoriadou I., Paraskevopoulos K.M., Chrissafis K., Pavlidou E. Effect of different nanoparticles on HDPE UV stability // *Polymer Degrad Stab.* 2011 vol. 96. Issue 1. P. 151–163.
15. Ларионов С. А., Деев И. С., Петрова Г. Н., Бейдер Э. Я. Влияние углеродных наполнителей на электрофизические, механические и реологические свойства полиэтилена // *Труды ВИАМ.* 2013. № 9. С. 38–44.
16. Муньос Паес., Луис Эдуардо., Полимерные материалы с улучшенными свойствами на основе полиэтилена высокой плотности: дис. ... канд. техн. наук. М., МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1984. 140 с.
17. Композиты на основе полиолефинов / пер с англ. под.ред. Нвабунма Д., Кю Т. СПб.: Научные основы и технологии, 2014. 744 с.
18. ГОСТ 18599-2001. Трубы напорные из полиэтилена. Введ. с 01.01.2003. – Минск: Стандартиформ, 2001. 76 с.
19. Горилловский М., Гвоздев И. Трубная марка полиэтилена 100. Основные технические требования и их развитие // *Полимерные трубы.* 2008. № 4 (22). С. 47–50.
20. Волков И. В., Битт В. В., Калугина Е. В., Крючков А. Н., Кимельблат В. И. Реология полиэтиленов и экструзия труб // *Полимерные трубы.* 2014. № 4(46). С. 46–50.
21. ООО ПФ «Полимер-Урал» [Электронный ресурс]. URL: <http://polimerural.ru/>.
22. Мохана М. А., Сулейман Д. Полиэтиленовые трубы в нефтегазовой отрасли на Ближнем востоке // *Полимерные трубы.* 2014. № 1(43). С. 62–66.
23. Коврига В. Полиэтиленовые трубы выдерживают землетрясения // *Полимерные трубы.* 2006. № 3(12) . С. 26–27.
24. Бернд Шустер (Bernd Schuster), Томас Лейнгрубер (Thomas Leingruber). Компания Georg Fischer Piping Systems (Switzerland) Ltd. Новая технология соединения полиэтиленовых труб большого диаметра // *Полимерные трубы.* 2006. № 3(12). С. 32–36.
25. ГОСТ 50838-2009. Трубы из полиэтилена для газопроводов. Введ. с 01.01.2011. Москва: Стандартиформ, 2012. 62 с.

26. ООО «Группа Полипластик» [Электронный ресурс] // Полиэтиленовые газовые трубы-Свойства труб ПНД. URL:
<http://www.polyplastic.ru/catalog/pipes/gas>
27. Шрам Д. Новый класс полиэтиленов для промышленных труб // Полимергаз. 2006. № 3. С. 39–43.
28. Терентьев В. И. Последние достижения в области полиэтиленовых композиций для напорных трубопроводов // Пластические массы. 1991. № 12. С. 50–52.
29. Гвоздев И. В., Айзенштейн М. М., Бородин Э. С., Галиуллина Н. Б. Исследование длительной прочности трубного полиэтилена марки ПЭ80Б-275 производства АО «Казаньоргсинтез» // Пластические массы. 1999. № 10. С. 24–26.
30. Бухин В. Е. Трубы из полиэтилена с повышенной температуростойкостью // Трубопроводы и Экология. 2005. № 2. С. 10.
31. Ланчаков Г. А., Зорин Е. Е. Работаспособность трубопроводов. Ч.3. Диагностика и прогнозирование ресурса. М.: Недра- Бизнесцентр, 2003. 291 с.
32. Plastics Pipe Institute. Handbook of Polyethylene Pipe. 2 nd Edition, 2008. 611 p.
33. Кузнецова О. В., Сергеев В. И., Калугина Е. В., Горбунова Т. Л., Сафронова И. П., Коврига В. В. Полимерные газопроводы служат долго // Полимерные трубы. 2007. № 4(18). С. 50–55.
34. Гвоздев И. В., Шаляпин С. В., Самойлов С. В. Армированные трубы с повышенной теплостойкостью // Полимерные трубы. 2011. № 2(32). С. 50–55.
35. ООО «САНЕКСТ». Санекст переходит на ПЭ 100 // Полимерные трубы. 2006. № 5(14). С. 42–43.
36. Бухин В. Е., Карин В. Ю. Полиэтиленовые распределительные газопроводы в России // Трубопроводы и экология. 2002. № 1. С. 26–28.
37. Раувендаль К. Экструзия полимеров /пер. с англ. под ред. А. Я. Малкина. СПб.: Профессия, 2008. 768 с.

38. Кимельблат В. И., Вольфсон С. И., Чеботарева И. Г. Прогнозирование эксплуатационных качеств экструзионного полиэтилена низкого давления по реологическим характеристикам // Механика композитных материалов. 1996. № 4. С. 558–663.
39. Малкин А. Я., Исаев А. И. Реология: концепции, методы, приложения / пер с англ. СПб.: Профессия, 2007. 560 с.
40. Бриедис И. П., Файтельсон Л. А. Реология и молекулярное строение расплавов полиэтилена. Релаксационные спектры и характерное время релаксации // Механика полимеров. 1976. № 2. С. 322–330.
41. Малкин А. Я. Применение непрерывного релаксационного спектра при описании вязкоупругих свойств полимеров // ВМС. 2006. серия А. Т. 48. № 1. С.49–50.
42. Аскадский А. А., Хохлов А. Р. Введение в физикохимию полимеров. М.: Научный мир, 2009. 380 с.
43. Аскадский А. А. Деформация полимеров. М.: Химия, 1973. 440 с.
44. Аскадский А. А., Попова М. Н., Кондращенко В. И. Физико-химия полимерных материалов и методы их исследования: Учебное издание / под общ.ред. А. А. Аскадского. М.: Издательство АСВ, 2015. 408 с.
45. Кулезнев В. Н., Шершнева В. А. Химия и физика полимеров. М.: Колос, 2007. 367 с.
46. Козлов Н. А., Митрофанов А. Д. Физика полимеров: Учебн. пособие / Владим. гос. ун-т. Владимир, 2001. 345 с.
47. Тагер А. А. Физико-химия полимеров. М.: Научный мир, 2007. 573 с.
48. Жирикова З. М., Козлов Г. В., Алоев В. З., Заиков Г. Е. Структурная релаксация в нанокompозитах полипропилен/углеродные нанотрубки // Энцикл. инж. химика. 2012. № 9. С. 3–7.
49. 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.

50. Шевченко А. А. Физикохимия и механика композиционных материалов: Учебное пособие для вузов. СПб.: ЦОБ "Профессия", 2010. 224 с.
51. Шаляпин С. В., Гвоздев И. В. Симонов-Емельянов И. Д. Изучение процессов релаксации напряжения в сшитом полиэтилене // Пластические массы. 2012. № 12. С. 19–23.
52. Sato N., Kurauchi T., Sato S., Kamigaito O. SEM observations of the initiation and propagation of cracks in a short fibre-reinforced thermoplastic composite under stress. *Journal of Materials Science Letters*. 1983. 2 :188. P. 90.
53. Purslow D. Fractography of fibre-reinforced thermoplastics, Part 3. Tensile, compressive and flexural failures. *Composites*. 1988.19.358. P. 66.
54. Ксантос М. Функциональные наполнители для пластмасс. / пер. с англ. под ред. В. Н. Кулезнева. СПб.: Научные основы и технологии. 2010. 462 с.
55. Мамбиш С. Е. Минеральные наполнители в промышленности пластмасс. // Пластические массы. 2012. № 7. С. 3 – 5.
56. Кербер М. Л., Головкин Г. С., Горбаткина Ю. А. Полимерные композиционные материалы / под ред. А. А Берлина. СПб.: Профессия, 2009. 560 с.
57. Левыкин Е. Н. Технология композитов на основе вторичного полиэтилена и растительного сырья: дис. ... канд. техн. наук. Воронеж, 2004. 152 с.
58. Соломко В.П. Наполненные кристаллизующие полимеры. К.: Наукова думка, 1980. 264 с.
59. Husein I. A. Rheological investigation of the influence of molecular structure on natural and accelerated UV degradation of linear low density polyethylene // *Polym Degrad Stab*. 2007. vol. 92. Issue 11. P. 2026–2032.
60. Tjong SC. Structural and mechanical properties of polymer nanocomposites // *Mater Sci Eng R*. 2006. vol. 53. Issues 3–4. 30. P. 73–197.
61. Кербер М.Л., Головкин Г.С., Горбаткина Ю.А. Полимерные композиционные материалы (Под ред. Берлина А.А.). СПб.: Профессия, 2008. 560с.

62. Крыжановский В.К., Кербер М.Л., Бурлов В.В. Производство изделий из полимерных материалов. СПб.: Профессия, 2005. 464 с.
63. Контарева Т. А., Кенекьян А. С., Синевич Е. А., Серенко О. А. Особенности деформационного поведения дисперсно-наполненных композитов на основе полиэтилена и частиц резин при повышенных температурах // Пластические массы. 2012. № 11. С. 37–45.
64. Сергеев Г. Б. Нанохимия: учебное пособие. М.: КДУ, 2007. 336 с.
65. Кувардина Е. В. Влияние структуры и модификации поверхности углеродных нанонаполнителей на морфологию и свойства композиций на основе полипропилена: автореф. дис. ... канд.хим.наук. М., 2012. 16 с.
66. Харрис П. П. Углеродные нанотрубы и родственные структуры. Новые материалы XXI века. М.: Техносфера, 2003. 336 с.
67. Ковальчук А. А., Щеголихин А. Н., Дубникова И. Л. Нанокompозиты полипропилен/многостенные нанотрубы // Пластические массы. 2008. № 5. С. 27–29.
68. Kashiwagi Takashi., Grulke Eric, Hilding Jenny., Groth Katrina., Harris Richard., Butler Kathryn., Shields John., Kharchenko Semen., Douglas Jack. Thermal and flammability properties of polypropylene/carbon nanotube nanocomposites // Polymer. 2004. № 12. P. 4227–4239.
69. Ненаглядкин И. С. Математическое моделирование и оптимизация процесса получения углеродных нанотрубок (нановолокон): автореф. дисс. ...канд.хим.наук. М., 2005. 16 с.
70. Дьячков П. Н. Углеродные нанотрубки. Строение, свойства, применения электрон. опт. диск (+ CD-ROM). М.: Бином, 2007. 296 с.
71. Раков Э. Г. Нанотрубки и фуллерены: учебное пособие. М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2006. 376 с.
72. Ткачев, А. Г. Углеродный наноматериал "Таунит" – структура, свойства, производство и применения // Перспективные материалы. 2007. № 3. С. 5 – 9.

73. Научно-популярные материалы. [Электронный ресурс] // Наночастицы: Разнообразие, особенности и возможность применения. URL: <http://netess.ru/3knigi/889780-1-nauchno-populyarnie-materiali-nanochastici-raznoobrazie-osobennosti-vozmozhnosti-primeneniya-kratkaya-harakteristika-prioritet.php#1/>.
74. Мищенко С.В., Ткачев А.Г. Углеродные наноматериалы. Производство, свойства, применение. М.: Машиностроение, 2008. 320 с.
75. Антипов Е. М., Баранников А. А., Герасин В. А., Шклярчук Б. Ф., Цамалашвили Л. А., Разумовская И. В. Структура и деформационное поведение нанокомпозитов на основе полипропилена и модифицированных глин // Высокомолекулярные соединения. 2003. Сер.А. Т.45. № 11. С. 1885–1899.
76. Маламатов А. Х., Буря А. И., Козлов Г. В. Структурный анализ процесса текучести нанокомпозитов на основе полипропилена // Материалы, технологии, инструменты. 2006. Т.11. № 1. С. 25–28.
77. Томишко М. М., Алексеев А. М., Томишко А. Г., Клинова Л. Л., Путилов А. В., Демичева О. В., Шклярова Е. И., Чмутин И. А., Балаклиенко Ю.М., Мармер Э.Н., Шило Д.В. Углеродные нанотрубки - основа материалов будущего // Нанотехника. 2004. №1. С. 10–15.
78. Харрис П. П. Углеродные нанотрубки и родственные структуры. Новые материалы XXI века. М.: Техносфера, 2003. 336 с.
79. Ким С. От углеродных волокон - к нанотрубкам // Plast/Материалы; The Chemical Journal. 2009. № 10. С. 60–65.
80. Михайлов М. Д. Современные проблемы материаловедения Нанокомпозиционные материалы. СПб.: СПбГПУ, 2010. 208 с.
81. Zou Y., Feng Y., Wang L., Liu X. Processing and properties of MWNT/HDPE composites // Carbon. 2004. № 42. P. 271–277.
82. Park C., Wilkinson J., Banda S., Ounaies Z., Wise K. E., Sauti G., Lillejei P. T., Harrison J. S. Aligned single-wall carbon nanotube polymer composites using an

- electric field // *Journal of Polymer Science B: Polymer Physics*. 2006. №44. P. 1751–1762.
83. Гинзбург Б. М., Туйчиев Ш., Рашидов Д., Табаров С. Х., Иващенко П. И. Влияние многостенных углеродных нанотрубок на деформационные кривые при растяжении полимерных аморфно-кристаллических термопластов // *Письма в журнал технической физики*. 2010. Т. 36. № 17. С. 54–60.
84. Wang Y., Wei F., Luo G., Yu H., Gu G. The large-scale production of carbon nanotubes in a nano-agglomerate fluidized-bed reactor // *Chemical Physics Letters*. 2002. vol. 364. P. 568–572.
85. Katsuki H., Matsunaga K., Egashira M., Kawasumi S. Formation of Carbon Fibers from Naphthalene on Some Sulfur Containing Substrates // *Carbon*. 1981. vol. 19. P. 144–148.
86. Фитцер Э., Дифендорф Р., Калнин И. и др. Углеродные волокна и углекомпозиаты / пер. с англ. под ред. Э. Фитцера. М.: Мир, 1988. 336 с.
87. Семенова Е. С., Саввинова М. Е., Давыдова М. Л. Технологические свойства композиций на основе трубных полиэтиленов и углеродных волокон // *Электронный журнал нефтегазовое дело*. 2009. № 2. С. 10.
88. Qian D. Mechanics of carbon nanotubes // *Appl. Mech. Rev.*, 2002. vol. 55. № 6. P. 495–533.
89. Раков Э. Г. Химия и применение углеродных нанотрубок // *Успехи химии*. 2001. том 70. выпуск 10. С. 934–973.
90. Stevens, R. M. D. Carbon nanotubes as probes for atomic force microscopy // *Nanotechnology*. 2000. vol. 11. № 1. P. 1–5.
91. Burchell T. D. *Carbon Materials for Advanced Technologies* / T. D. Burchell. – Pergamon. An imprint of Elsevier Science, 1999. 540 p.
92. Раков Э. Г. Состояние производства углеродных нанотрубок и нановолокон // *Российские нанотехнологии*. 2008. Том.3. № 9–10. С. 89–94.
93. Ma P. C. Dispersion and functionalization of carbon nanotubes for polymer-based nanocomposites: a review // *Composites*. 2010. Part A. vol. 41. P. 1345–1367.

94. Фуллерены Часть 1. [Электронный ресурс] / История открытия. URL: <http://ru.convdocs.org/docs/index-5296.html>.
95. Керл Р. Ф., Смолли Р. Э. Фуллерены // В мире науки. 1991. № 12. С.14–24.
96. Елецкий А. В., Смирнов В. М. Фуллерены // УФН. 1993. № 2. С. 33–58.
97. Мекалова Н. В., Кузеев И. Р. Способ получения фуллеренов C₆₀ из тяжелых остатков нефтепереработки / В сб.: XVI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, посвященный 250-летию отечественной химической науки. СПб, 1998. 397 с.
98. Черезова Е. Н., Мукменева Н. А., Архиреев В. В. Старение и стабилизация полимеров. Казань. Изд. КНИТУ, 2012. 140 с.
99. Эмануэль Н. М., Бучаченко А. Л. Химическая физика старения и стабилизации полимеров. М.: Наука, 1982. 296 с.
100. Грасси Н., Скотт Дж. Деструкция и стабилизация полимеров. пер. с англ. М.: Мир, 1988. 446 с.
101. Грасси Н. Химия процессов деструкции полимеров. пер. с англ. М.: Издательство иностранной литературы, 1959. 214 с.
102. Цвайфель Х., Маер Р. Д., Шиллер М. Добавки к полимерам. Справочник / под ред. В. Б. Узденского, А. О. Григорова. СПб.: Профессия, 2010. 1144 с.
103. Кабанов В. А. и др. Энциклопедия полимеров, Т. 2. М.: Сов.Энц, 1974. 351–356 с.
104. Григоров А., Кравченко Н. Черная палитра рынка концентратов // Пластикс. Наполнители и добавки. 2012. № 11 (117). С. 22–26.
105. ASTM D1765–16. Standard classification system for carbon blacks used in rubber products. DOI: 10.1520/D1765-16.
106. ГОСТ 7885-86 Углерод технический для производства резины. Технические условия. Введ. с 01.01.1988. 23 с.
107. Фойгт И. Стабилизация синтетических полимеров против действия света и тепла. пер. с нем. Л.: Химия, 1972. 496 с.
108. Рэнби Б., Рабек Я. Фотодеструкция, фотоокисление, фотостабилизация полимеров. пер. с англ. М.: Мир, 1978. 675 с.

109. Фойгт И. Стабилизация синтетических полимеров против действия света и тепла. Пер. с нем. Л.: Химия, 1972. 544 с..
110. Берёзкин В. И. Углерод: замкнутые наночастицы, макроструктуры, материалы. СПб.: АРТЭГО, 2013. 450 с.
111. Marquis D. M., Guillaume E., Chivas-Joly C. Nanocomposites and Polymers with Analytical Methods // InTech. 2011. P. 261 – 284.
112. Schmidt G., Malwitz M. M. Current Opinion in Colloid and Interface // Science. 2003. vol. 8. Issue 1. P. 103 – 108.
113. Кобаяси Н. Введение в нанотехнологию. М.: Техносфера, 2007. 134 с.
114. Whitesides G. M., Mathias J. P., Seto C. T. Molecular self-assembly and nanochemistry: a chemical strategy for the synthesis of nanostructures // Science. 1991. vol. 254. Issue 5036. P. 1312–1319.
115. Betty Y. S. Kim., Wen Jiang, John Oreopoulos., Christopher M. Yip., James T. Rutka and Warren C. W. Chan. Biodegradable Quantum Dot Nanocomposites Enable Live Cell Labeling and Imaging of Cytoplasmic Targets // Nano Lett. 2008. № 8 (11). P. 3887–3892.
116. Микитаев А.К., Козлов Г.В., Заиков Г.Е. Полимерные нанокомпозиты: Многообразие структурных форм и приложений. М.: Наука, 2009. 278 с.
117. Aguilar J. O., Bautista-Quijano J. R., Avilés F. Influence of carbon nanotube clustering on the electrical conductivity of polymer composite films // Express Polymer Letters. 2010. vol. 4. № 5. P. 292 – 299.
118. Park S. H., Bandaru P. R. Improved mechanical properties of carbon nanotube/polymer composites through the use of carboxyl-epoxide functional group linkages // Polymer. 2010. vol. 51. P. 5071 – 5077.
119. Sahoo N. G., Rana S., Cho J. W., Li L., Chan S. H. Polymer nanocomposites based on functionalized carbon nanotubes // Progress in Polymer Science. 2010. vol. 35. P. 837 – 867.
120. Герасимов Г. Н., Григорьев Е. И., Григорьев А. Е. и др. Влияние света и адсорбции газов на электропроводность наногетерогенных металлполимерных материалов // Хим. физика. 1998. № 17. С. 168—173.

121. Bonnet P., Sireude D., Garnier B., Chauvet O. Thermal properties and percolation in carbon nanotube-polymer composites // *Applied Physics Letters*. 2007. vol. 91. P. 201910-1 – 201910-3.
122. Johnson B. B, Santare M. H, Novotny J. E, Advani S. G. Wear behavior of carbon nanotube/high density polyethylene composites // *Mech Mater*. 2009. vol. 41. Issue 10. P. 1108–1115.
123. Zou Y., Feng Y., Wang L., Liu X. Processing and properties of MWNT/HDPE composites // *Carbon*. 2004. vol. 42. Issue 2. P. 271–277.
124. Tang W., Santare MH., Advani SG. Melt processing and mechanical property characterization of multi-walled carbon nanotube/high density polyethylene (MWNT/HDPE) composite films // *Carbon*. 2003. vol. 41. Issue 14. P. 2779–2785.
125. Chrissafis K., Paraskevopoulos KM., Tsiaoussis I., Bikiaris D. Comparative study of the effect of different nanoparticles on the mechanical properties, permeability, and thermal degradation mechanism of HDPE // *Appl.Polym.Sci*. 2009. 114(3). P. 1606–1618.
126. Wu F., He X., Zeng Y., Cheng HM. Thermal transport enhancement of multiwalled carbon nanotubes/high-density polyethylene composites // *Appl.Phys*. 2006. A 85(1). P. 25–28.
127. Valentino O., Sarno M., Rainone NG., Nobile MR., Ciambelli P., Neitzert HC., et al. Influence of the polymer structure and nanotube concentration on the conductivity and rheological properties of polyethylene/CNT composites // *Physica*. 2008. vol. 40. Issue 7. P. 2440–2445.
128. Valadez-Gonzalez A., Cervantes-Uc JM., Veleva L. Mineral filler influence on the photo-oxidation of high density polyethylene: I. Accelerated UV chamber exposure test // *Polym Degrad Stab*. 1999.63(2). P. 253–260.
129. Valadez-Gonzalez A., Veleva L. Mineral filler influence on the photo-oxidation mechanism degradation of high density polyethylene. Part II: natural exposure test // *Polym Degrad Stab*. 2004. 83(1). P. 139–148.

130. Yang R., Yu J, Liu Y., Wang K. Effects of inorganic fillers on the natural photooxidation of high-density polyethylene // Polym Degrad Stab. 2005. 88(2). P. 333–340.
131. Мордкович В., Арутюнов И., Заглядова С., Караева А., Маслов И., Киреев С. Нанокompозиты на основе полиолефинов и углеродных наночастиц и нановолокон // Наноиндустрия. 2009. выпуск №1. С. 20–22.
132. Рашидов Джалил. Деформационное и термическое поведение элементов структуры полимерных нанокompозитов: дисс. ... доктора физико-математических наук. Душанбе. 2015. 229 с.
133. Nanocomposites. Ionic Conducting Materials and Structural Spectroscopies. Editors Ph. Knauth, J. Schoonman. Springer Science+Business Media, LLC, 2008. 276 p.
134. Полимерные нанокompозиты / Под ред. Ю-Винг Май, Жонг-Жен Ю. Москва: Техносфера, 2011. 396 с.
135. Маламатов А.Х., Козлов Г.В., Антипов Е.М., Микитаев М.А. Механизм формирования межфазных слоев в полимерных нанокompозитах // Перспектив. материалы. 2006. № 5. С. 54–58.
136. Якемсева М.В., Усольцева Н.В., Гаврилова А.О., Васильев Д.М. Физические характеристики композита полимер-многостенные углеродные нанотрубки // Жидкие кристаллы и их практическое использование, 2012. №1. С. 82-87.
137. Шитов Д. Ю., Бабина К. С., Пачина А. Н., Кравченко Т. П. Нанокompозиты на основе полиэтилена // Успехи в химии и химической технологии. 2014. Т. XXVIII. № 3. С. 81–83.
138. Ульрих Райфенхойзер [Электронный ресурс] // К 2010: Ведущая бизнес-платформа для инноваций в сфере пластмасс и каучука. URL: <http://www.plastinfo.ru/information/articles/283/>.
139. Свешникова Е.С. Оценка взаимосвязи структуры и свойств полиэтилена низкого давления с эксплуатационными характеристиками изделий на его основе. Автореф. дис. канд. техн. наук. Саратов: СГТУ, 2001. 19 с.

140. Marquis D. M., Guillaume E., Chivas-Joly C. Nanocomposites and Polymers with Analytical Methods // InTech. 2011. P. 261–284.
141. Томишко М. М., Демичева О. В., Данилов В. Д., Покровский Е. М., Скородумов В. Ф. ФГУП [Электронный ресурс] // Физико-механические свойства полимеров с многостенными углеродными нанотрубками. URL: <http://lib.znate.ru/docs/index-118258.html/>.
142. Kilbride B. E., Coleman J. N., Fraysse J., Fournet P., Cadek M., Drury A., Hutzler S., Roth S., Blau W. J. Experimental observation of scaling laws for alternating and direct current conductivity in polymer-carbon nanotube composite thin films // Appl. Phys. 2002. 92(7). P. 4024–4030.
143. Stephan C., Nguyen T. P., Lahr B., Blau W. J., Lefrant S., Chauvet O. Raman. Spectroscopy and conductivity measurements on polymer-multiwalled carbon nanotubes composites // Mater. Res. 2002. 17(2). P. 396–400.
144. Ferrera M. et al. Influence of the electrical field applied during thermal cycling on the conductivity of LLDPE/CNT composites // Physica. 2007. E 37. P. 66–71.
145. Arash B., Wang Q., Varadan V. K. [электронный ресурс] // Mechanical properties of carbon nanotube/polymer composites. Scientific Reports 4, Article number:6479(2014).doi:10.1038/srep06479.URL:<http://nature.com/articles/srep06479>.
146. Томишко М. М., Демичева О. В., Шклярова Е. И., Анцышкина Н. Д. Углеродные нанотрубки - основа материалов будущего // Нанотехника. 2005. № 1. С. 4–8.
147. Иванчев С. С., Озерин А. Н. Наноструктуры в полимерных системах // Высокомолекулярные соединения. 2006. Т 48. № 8. С. 1531–1544.
148. Peng Chunzheng. The effect of surface coating of CNTs on the mechanical properties of CF-filled HDPE composites. Surf. Interface Anal. 2014. p. 387–392.
149. Кахраманов Н. Т., Азизов А. Г., Осипчик В. С., Мамедли У. М., Арзуманова Н. Б. Наноструктурированные композиты и полимерное материаловедение // Пластические массы. 2016. № 1-2. С. 49–57.

150. Томишко М. М., Демичева О. В., Данилов В. Д., Покровский Е. М., Скородумов В. Ф. Физико-механические свойства полимеров с многостенными углеродными нанотрубками // Научная сессия МИФИ. 2007. № 9. С. 195–196.
151. Шитов Д. Ю. Разработка наномодифицированных полиолефинов: дис. ... канд. тех. наук. М., РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2015. 130 с.
152. Шитов Д. Ю., Кравченко Т. П., Будницкий Ю. М., Ней Зо Лин, Осипчик В. С. Нанокompозиты на основе полиолефинов // Пластические массы. 2015. № 3-4. С. 9–12.
153. Губин С.П., Ткачев С.В. Графен и родственные формы углерода. Изд. 4-е, доп. М.: ЛЕНАНД, 2015. 112с.
154. Осипчик В.С., Горбунова И.Ю., Костромина Н.В. Полимерные композиционные материалы. Нанокompозиты. Учебно-методич. пособие; под ред. Осипчика В.С. – М.: РХТУ им Д.И. Менделеева, 2011. 68с.
155. Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon. Nature. 1991. № 354. 56 p.
156. Gordon Armstrong. An introduction to polymer nanocomposites // Eur. J. Phys. 2015. vol. 36. № 6. P. 1–34.
157. Ardekani S. M., A. Dehghani., Maadeed M. A. Al., Wahit M. U., Hassan A. Mechanical and thermal properties of recycled poly(ethylene terephthalate) reinforced newspaper fiber composites // Fibers Polym. 2014. № 15. P. 1531–1538.
158. Noorunnisa Khanam P., Maadeed M. A., Ouederni M., Eileen Harkin-Jones, Beatriz Mayoral., Andrew Hamilton., Dan Sun. Melt processing and properties of linear low density polyethylene-graphene nanoplatelet composites // Vacuum. 2016. vol. 130. P. 63–71.
159. Раков Э. Г. Получение тонких углеродных нанотрубок каталитическим пиролизом на носителе // Успехи химии. 2007. Т. 76. № 1. С. 3–19.
160. Елецкий А. В. Механические свойства углеродных нанотрубок // Успехи физических наук. 2007. Т. 177. № 3. С. 223–274.

161. Микитаев А. К., Козлов Г. В., Заиков Г. Е. Полимерные нанокompозиты: многообразии структурных форм и приложений. М.: Наука, 2009. 278 с.
162. Яновский Ю. Г. Наномеханика и прочность композиционных материалов. М.: Изд-во ИПРИМ, 2008. 180 с.
163. Giacalone F. Fullerene polymers: synthesis and properties // *Chemical reviews*. 2006. vol. 106. № 12. P. 5136–5190.
164. Wang C. Polymers containing fullerene or carbon nanotube structures // *Progr. Polym. Sci.* 2004. vol. 29. № 11. P. 1079–1141.
165. Atovmyan E. G. Synthesis of (polycyanoisopropyl) / [60] fullerene // *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2012. vol. 85. № 1. P. 159–160.
166. Антоненков Д. А. Осаждение наночастиц фуллерена C₆₀ на поверхности полистирола из коллоидного раствора // *Ж. физ. химии*. 2003. Т. 77. № 1. С. 99–103.
167. Меленевская Е. Ю. Фуллеренсодержащие комплексы поли-N-винилпирролидона синтезированные в присутствии тетрафенилпрофирина // *Высокомолек. соед.* 2003. Т 45. № 7. С. 1090–1098.
168. Евлампиева Н. П. Комплексы фуллерена C₆₀ с полифениленоксидом и поли-N-винилпирролидоном в растворах // *Высокомолек.соед.* 2002. Т 44. № 9. С. 1564–1570.
169. Епифановский И. С. Модификация свойств полимерных материалов малыми концентрациями фуллероидов // *Перспективные материалы*. 2006. № 2. С. 15–18.
170. Бадамшина Э. Р. Модификация свойств полимеров путем допирования фуллереном C₆₀ // *Высокомолек.соед.* 2008. Т 50. № 8. С. 1572–1584.
171. Гончарова Т. П., Артеменко С. Е., Кадыкова Ю. А. Рулонный изоляционный материал на основе базальтовой ткани и термопластичной матрицы // *Вестник СГТУ*. 2006. № 4 (16). Выпуск-1. С. –29.
172. Перепелкин К.Е. Армирующие волокна и волокнистые полимерные композиты. СПб.: НОТ, 2015.380 с.

173. Васильев В. В., Протасов В. Д., и др. Данные о конструкционных и технологических свойствах композитов (часть 1-я). Справочник, 1990. 512 с.
174. Скудра А. М., Булавс Ф. Я. Прочность армированных пластиков. М.: Химия, 1982. 216 с.
175. Огарышев С. И. Базальтовое волокно – ценный материал из природного камня // Базальтовая вата: история и современность: сб. материалов. Пермь. 2003. С. 85–89.
176. Энциклопедия по машиностроению XXL [Электронный ресурс] // URL: <http://mash-xxl.info/info/128312/>.
177. Михайлин Ю.А. Конструкционные полимерные композиционные материалы. СПб.: НОТ, 2010. 822 с.
178. Artemenko S. E. Polymer Composite Materials Made From Carbon, Basalt, And Glass Fibers. Structure and Properties // Fiber Chemistry. 2003. 35(3). P. 226–229.
179. Chikhradze N. M., Japaridze L. A., Abashidze G. S. (2012). [электронный ресурс] // Properties of Basalt Plastics and Composites Reinforced by Hybrid Fibers in Operating Conditions, Composites and Their Applications, Prof. Ning Hu (Ed.). InTech. DOI: 10.5772/48289.P.222-226.
180. Bednár M., Hájek M. Hitzeschutztextilien ausneuartigen Basalt-Filamentgarnen // Technische Textilien. 2000. № 43. P. 252–254.
181. Militky J. K., Vladimir K. Ultimate Mechanical Properties of Basalt Filaments // Textile Research Journal. 1996. 66 (4). P. 225–229.
182. Piyush S. An introduction to basalt rock fiber and comparative analysis of engineering properties of BRF and other natural composites // IJRASET. 2016. vol. 4. Issue 1. P. 141–148.
183. Sergeev E. A. Basalt Fibers - A Reinforcing Filler for Composites // Power Metallurgy and Metal Ceramics. 1994. 33(9-10). P. 555–557.
184. Medvedyev, O.O.T., Y. L. The Outlook for the use of basalt continuous fibers for composite reinforcement // International SAMPE Symposium and Exhibition. 2004. 49. P. 2299–2303.

185. Кравченко Т. П., Горбунова И. Ю., Осипчик В. С., Костягина В. А. Технология получения композиционных материалов на основе армированных полимеров: учеб. пособие. М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2013. 80 с.
186. John Oliver Bowman., Rodney Taylor. Fire Resistant Board Material. EP1158109 A2. European patent application, 2001. 8 p.
187. Бунаков В.А. Головкин Г.С. и др. Армированные пластики. Справ. пос. М.: изд. МАИ, 1997. 404 с.
188. Семенова (Петухова) Е. С., Саввинова М. Е., Соловьева С. В. Применение макроуглеродных волокон для модификации трубного полиэтилена ПЭ80Б // Новые материалы и технологии в машиностроении. 2011. Выпуск 13. С. 94–97.
189. Варшавский В.Я. Углеродные волокна. М., 2007. 500 с.
190. Чекулаева Е. И. Защита строительных конструкций и химической аппаратуры от коррозии. Издание 2, 1989. 149 с.
191. Perepelkin K. E. Polymeric Fibre Composites, Fundamental Types, Principles of Manufacture and Properties // Fibre Chemistry. 2005. vol. 37. №4. P. 241–260.
192. Kaul R. K., Barghouty A. F. Space radiation transport properties of polyethylene-based composites // Ann N Y Acad Sci. 2004. 1027. P.138–149.
193. Склянников В. П. Строение и качество тканей. М.: Легкая и пищевая промышленность, 1984. 176 с.
194. Chajes, M. J., Mertz, D. R., Hastings, J. N. Strengthening of a steel bridge girder using CFRP plates // Bridge Eng. 2001. 6(6). P. 514–522.
195. Белова Н. А. Композитные материалы на основе углеродных волокон // Молодой Учёный. 2015. № 24.1 (104.1). С. 5.
196. Vanerjse Annet. Технические ткани. A review on industrial textiles // Indian Text. 1986. 96, № 7. С. 108–111.
197. Симамура С. Углеродные волокна. Пер. с япон. М.: Мир, 1987. 304 с.
198. Молчанов Б. И., Гудимов М. М. Свойства углепластиков и области их применения // ВИАМ. 1996. 202215. С. 6–7.

199. Молчанов Б. И., Захаров А.В., Котомин С.В. Композиционные материалы на основе углеродных волокон и полимерной матрицы. Обз. инф.1979. 56 с.
200. Бредихин П.А. Модификация базальтопластиков на основе полиэтилена // Молодой ученый. 2015. №24.1 (104.1). С. 7–8.
201. Милашус В. М. Исследование релаксационных свойств тканей: дис. ... докт. техн. наук. Каунас, 1974. 327 с.
202. Тетнев Г. С. [Электронный ресурс] // Нанотехнологии в мире и в России. URL: <http://window.edu.ru/catalog/pdf2txt/112/65112/36141/>.
203. Крыжановский В. К., Кербер М. Л., Бурлов В. В., Паниматченко А. Д. Производство изделий из полимерных материалов. Спб.: изд. Профессия, 2008. 465 с.
204. Раков Э. Г. Пиролитический синтез углеродных нанотрубок и нановолокон // Рос.хим.журнал. 2004. Т. XLVIII. № 5. С. 12–20.
205. Каталог продукции НПФ Барс-2. СПб, 2014. С. 8 – 15.
206. Gangopadhyay A. K., Schilling, J. S., Deleo, M., et al. Synthesis and characterization of C-60(CCL4) (10) // Solid State Communications. 1995. №96(8). P. 597–600.
207. Баженов С.Л., Берлин А.А., Кульков А.А. Ошмян В.Г. Полимерные композиционные материалы. Долгопрудный: Изд «Интеллект»,2010, 352 с.
208. Мухин Н. М., Бурындин В. Г. Определение реологических и физико-механических свойств полимерных материалов // Методическое указание. Екатеринбург. 2011. ГОУ ВПО УГЛУ. С. 18–22.
209. Ершов С. В., Щербинин А. Г., Терлыч А. Е. Исследование реологических свойств электроизоляционных полимеров // Вестник ПНИПУ. Механика, Пермь. 2012. № 2. С. 88–98.
210. Малкин А.Я., Исаев А.И. Реология. Концепции, методы, приложения, М.: Профессия, 2007. 560 с.
211. ГОСТ 11645-73. Пластмассы. Метод определения показателя текучести расплава термопластов. Введ. с 01.01.1975. М.: 12 с.

212. ГОСТ 4648-71. Пластмассы. Метод испытания на статический изгиб. Введ. с 01.01.1973. 15 с.
213. ГОСТ 4647-80. Пластмассы. Метод определения ударной вязкости по Шарпи. Введ. с 01.06.1981. 27 с.
214. ГОСТ 11262-80. Пластмассы. Метод испытания на растяжение. Введ. с 01.12.1980. 16 с.
215. ГОСТ 32618.1-2014. Пластмассы. Термомеханический анализ (ТМА). Часть 1. Общие принципы. Введ. с 01.03.2015. М.: Стандартиформ, 2014. 12 с.
216. ГОСТ 4651-2014. Пластмассы. Метод испытания на сжатие. Введ. с 01.03.2015. М.: Стандартиформ, 2014. 20 с.
217. ГОСТ 15139-69. Пластмассы. Методы определения плотности (объемной массы). Введ. с 01.07.1970. М.: 18 с.
218. Годовский Ю.К. Теплофизические методы исследования полимеров. М.: Химия, 1976. 216 с.
219. Аскадский А. А., Марков В. А., Голованов А. В., Пахнева О. В., Попова М. Н., Коврига О. В., Лепедина О. Л., Казанцева В. В., Бузин М. И., Корлюков А. А. Анализ релаксации напряжений в нелинейной области механического поведения // Высокомолек. соед. 2009. А 51. № 5. С. 838–844.
220. Шитов Д. Ю., Кравченко Т. П., Осипчик В. С., Раков Э. Г. Композиционные материалы на основе полипропилена с углеродными нанонаполнителями // Пластические массы. 2013. № 3. С. 29–32.
221. Крутойров А. А., Запороцкова И. В., Крутойрова Н. В. Исследование взаимодействия некоторых полимеров и углеродных нанотрубок // Вестник ВолГУ. 2011. № 5. С. 152–158.
222. Шах В. Справочное руководство по испытаниям пластмасс и анализу причин их разрушения/ Пер. с англ. под ред. Малкина А.Я. СПб.: Научные основы и технологии. 2009. 732 с.
223. Chen Y., Wang Z., Wang S., Zhou Z., Zhang J., Liu B. Carbon nanotube reinforced composites: The smaller diameter, the higher fracture toughness?. Trans. ASME. J. Appl. Mech., 2015. 82, N 8, C. 081009.

224. Гузенкова А. С., Иванов С. С., Гузенков С. А. Трещиностойкость напряженного полиэтилена в водном растворе ПАВ. Технол.мет, 2014, N 6, С. 28-30.

7. ПРИЛОЖЕНИЕ

«УТВЕРЖДАЮ»



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

« УТВЕРЖДАЮ»



Директор ООО НПП «Полипласт»
Назаров П.А.

АКТ

об испытании композиционных материалов на основе
модифицированного наполненного полиэтилена высокой плотности

Настоящий акт составлен в том, что на предприятии ООО НПП «Полипласт» проведены работы по испытанию деталей на основе модифицированного полиэтилена высокой плотности с добавками нанотрубок и фуллерена, а также деталей на основе модифицированного армированного полиэтилена высокой плотности с нанодобавками, рецептура которых разработана на кафедре технологии переработки пластмасс РХТУ им. Д.И. Менделеева (профессор Осипчик В.С., аспирант Ней Зо Лин, главный специалист Кравченко Т.П.).

Разработанные материалы из модифицированного полиэтилена высокой плотности отличались повышенными деформационно-прочностными характеристиками, устойчивостью к высоким температурам, необходимыми реологическими, релаксационными свойствами, а также стойкостью к трещинообразованию.

Предложены оптимальные технологические параметры процесса переработки представленного композиционного материала в ряд изделий: «Стакан», «Пробка», «Маховик», используемых для технических целей.

Проведенные испытания наномодифицированных полимерных композитов показали перспективность их применения, и они могут быть использованы в качестве конструкционных материалов.

Исполнитель:

«16» мая 2017 г.

Министер-технолог
Буркина Л.С.

Трун
В.М. Арсенов