Состояние проблемы получения и исследования структуры и свойств нанокмползитов на основе полиолефинов и минеральных наполнителей

Obtaining and studying the structure and properties of nanocomposites based on polyolefins and mineral fillers: state of the art

Н.Т. КАХРАМАНОВ, А.Д. ГУЛИЕВ, Х.В. АЛЛАХВЕРДИЕВА

N.T. KAKHRAMANOV, A.J. GULIYEV, KH.V. ALLAHVERDIYEVA

Институт Полимерных Материалов Национальной Академии Наук Азербайджана, г. Сумгайыт
Institute of Polymer Materials of the Azerbaijan National Academy of Sciences, Azerbaijan Republic, Sumgait

najaf1946@rambler.ru

Приводятся литературные данные по проблемам получения и исследования полимерных композиционных материалов, нанокмползитов, динамически вулканизованных эластопластов. Рассмотрены фазовые превращения и их влияние на структуру и свойства многокомпонентных полимерных системах.

Ключевые слова: нанокмползиты, надмолекулярная структура, разрушающее напряжение, электропроводность полимеров, компатибилизатор, теплопроводность, теплостойкость

The literature data on the problems of obtaining and studying polymer composite materials, nanocomposites, dynamically vulcanized elastoplasts are presented. Phase transformations and their influence on the structure and properties of multicomponent polymer systems are considered.

Keywords: nanocomposites, supramolecular structure, ultimate tensile stress, electrical conductivity of polymers, compatibilizer, thermal conductivity, heat resistance

DOI: 10.35164/0554-2901-2021-11-12-46-52

По мере совершенствования техники и технологии промышленного производства в области машиностроения, судостроения, автомобилестроения, в особенности военной и космической техники и т.д. все острее возникает потребность в разработке качественно новых типов полимерных конструкционных материалов, способных работать в экстремальных условиях эксплуатации [1–3]. Ориентирование исследований на стандартные подходы модификации структуры и свойств полимерных композитов с использованием различных типов неорганических и полимерных порошковых наполнителей, пластификаторов, стабилизаторов и т.д., а также простое смешение полимера с полимером сегодня уже не позволяют осуществить получение композитного материала, отвечающего новым высоким требованиям современной техники. В процессе проведения исследований по замене дорогостоящих цветных металлов на пластики преследуются несколько глобальных целей: высокие прочностные свойства, теплостойкость, устойчивость к агрессивным средам, хорошие триботехнические характеристики в сочетании с высокой производительностью оборудования по изготовлению конструкционных изделий на их основе [4, 5].

Совершенно очевидно, что введение неорганических компонентов в состав пластика или простое смешение различных по своей природе полимеров не могут способствовать существенному улучшению свойств композитов. В данном случае сказывается фактор «совместимости» компонентов смеси. Отсутствие совместимости смешиваемых компонентов является основополагающей причиной ухудшения свойств полимерных композитов. В связи с этим полагаем, что наиболее эффективным методом улучшения совместимости полимерных смесей и полимеров с неорганическим компонентом является использование многофункциональных компатибилизаторов, которые, распределяясь в межфазной области, способствуют равномерному их перераспределению в объеме полимерной матрицы [6, 7].

Непрерывный рост сырьевой базы на основе смесей полимеров, в особенности на основе пластмасс и синтетического каучука (термоэластопластов), был обусловлен значительным расширением областей их практического использования в различных отраслях

промышленности. Стало уже очевидным, что для улучшения технологической совместимости полимерных компонентов в эластопластах необходимо провести их вулканизацию. В данном случае речь идет о вынужденной совместимости пластмассы с синтетическим каучуком. Межцепная сшивка разнотипных макромолекул исключает возможность их взаимного отторжения, в связи с чем формируется новый тип полимерной матрицы с характерными структурными особенностями и свойствами. Ясно, что в результате вулканизации полимерных смесей могут возникнуть проблемы, связанные с текучестью их расплава. Поэтому для соблюдения условий сохранения текучести расплава композиций возникает необходимость минимизации количества сшивающего агента и совершенствование технологии получения вулканизованных эластопластов.

Стратегия создания многокомпонентных композитных материалов направлена не только на совершенствование методов модификации полимеров, но и на разработку высококачественных материалов с заранее заданными эксплуатационными характеристиками [1–3]. В этом отношении наиболее предпочтительными являются полимер-полимерные смеси, конечные свойства которых зависят от их технологической совместимости, т.е. способности к смешению в режиме расплава. За последние годы значительный интерес стали представлять динамически вулканизованные термоэластопласты на основе несовместимых полимерных компонентов [6–8]. С целью улучшения технологической совместимости подобных смесей в их состав вводится компатибилизатор. Благодаря ценному комплексу свойств термоэластопласты, полученные на основе несовместимых полимерных смесей, пользуются большим спросом. Еще большую перспективу открывают динамически вулканизованные термоэластопласты [8]. Открываются широкие возможности получения на их основе высококачественных конструкционных материалов, удовлетворяющих значительно возросшим требованиям машиностроения, авиационной, автомобильной, космической, военной, военно-космической техники и технологии. Поэтому при разработке подобного типа полимерных материалов представляется потенциальная возможность в допустимых пределах сочетать в

них полезные качества каждого из компонентов смеси. При выборе полярного эластомера в качестве компонента в смеси полагались на заметное улучшение прочности и масло-бензостойкости динамических вулканизатов на основе эластопластов [6–8].

Первостепенную роль стали приобретать исследования, направленные на усовершенствование технологии процесса получения эластопластов, которая должна была строиться на принципе увеличения скорости их переработки и снижения времени пребывания полимерного материала в материальном цилиндре. Интенсивно развивается производство композиционных материалов со свойствами ТЭП, которые получают смешением при определенном соотношении определенного типа каучука с термопластом, так называемые смесевые ТЭП [8]. Структура и свойства полиолефиновых механических смесей, их достоинства и недостатки проанализированы на примере различных этилен-пропиленовых каучуков и полиолефинов [9, 10–12].

За последние 25–30 лет с технологической точки зрения наиболее эффективными оказались динамически вулканизованные эластопласты (ДВЭП). Они называются так потому, что сам процесс вулканизации протекает в экструдере или литьевой машине, т.е. в динамическом режиме [6, 10, 11].

В работе [13] рассмотрено влияние концентрации тройного этилен-пропилен-диенового эластомера и вулканизирующих агентов (пероксида дикумила и серы) на технологический процесс получения эластопластов на основе смеси полиэтилена низкой плотности и полипропилена. Установлено, что с повышением концентрации эластомера в составе полиолефиновой смеси наблюдается закономерное снижение температурного режима экструзии. Интерпретируется это тем, что наличие эластомерного компонента в составе полиолефиновой смеси способствует снижению его температуры размягчения. Так, например, при концентрации СКЭПТ в составе смеси ПЭНП + ПП – 10, 20, 30, 40% масс. температура размягчения, найденная по данным термомеханических испытаний, изменяется, соответственно, в пределах – 121, 102, 88, 75°C. Вместе с тем наблюдается повышение вязкости расплава, что можно было установить по снижению ПТР образцов с ростом концентрации СКЭПТ в смеси. Снижение ПТР связано с относительно более высокой молекулярной массой СКЭПТ (220000), в то время как у ПЭНП она равна 105000, а у ПП – 125000.

Для придания полимерным композициям эластопластических свойств наиболее эффективным приемом является использование сшивающих агентов [13–15]. При этом в зависимости от типа и концентрации сшивающих агентов в процессе реакционной экструзии можно получить динамически вулканизованные эластопласты (ДВЭП). В основе процесса реакционной экструзии при получении ДВЭП лежит монотрем-технология, в которой происходит совмещение стадий смешения и вулканизации. Авторам удалось определить, что при минимальной концентрации пероксида дикумила (0,5% масс.) и серы (1–5% масс.) представляется возможным получение динамически вулканизованных эластопластов с уникальным сочетанием структуры и свойств.

Так, например, в работе [16] рассмотрено влияние концентрации бутадиен-нитрильного каучука и технологического режима литья под давлением на комплекс основных свойств эластопластов, полученных на основе термопластичных полиолефинов. Принимая во внимание, что ПЭНП и ПП практически несовместимы с СКН, в рассматриваемую смесь вводили компатибилизатор на основе привитых сополимеров полиэтилена с метакриловой кислотой (ПЭМАК). Полагали, что введение компатибилизатора будет способствовать улучшению совместимости полярного каучука с полиолефинами. Для получения более полной информации о способности ДВЭП к переработке представлялось интересным исследовать влияние технологических параметров литья под давлением на его основные свойства. Показано, что с увеличением температурного режима и давления литья наблюдается общая тенденция к увеличению разрушающего напряжения полимерных смесей. Исследовано влияние на свойства полимерных смесей температуры пресс-формы и времени выдержки под давлением. Согласно полученным данным, по мере повышения температуры пресс-формы от 25 до 70°C наблюдается закономерная тенденция к некоторому снижению разрушающего напряжения композиций ДВЭП на основе

ПЭНП. Это обстоятельство интерпретируется тем, что при подборе температуры пресс-формы необходимо принимать во внимание температуру плавления термопластичного компонента. В данном случае температура плавления ПЭНП равна 102°C, поэтому при температуре пресс-формы, равной 70°C, достигнуть достаточно быстрого охлаждения и полного затвердевания изделия не представляется возможным.

Еще одним интересным способом функционализации СКН может быть гидратация нитрильной группы в каучуке до амидной группы в присутствии щелочи [17–19]. Амидные группы могут взаимодействовать с ангидридными группами, привитыми к ПП с образованием привитого сополимера ПП с СКН. Изучено влияние синтезированного компатибилизатора на коллоидную структуру динамического термоэластопласта, представляющего собой полипропиленовую матрицу, в которой диспергированы частицы вулканизованного СКН. Показано, что введение компатибилизатора в 6 раз снижает размер дисперсной фазы, что свидетельствует о поверхностно-активных свойствах синтезированного сополимера. На основании проведенных исследований автору удалось разработать маслостойкий динамический термоэластопласт. В качестве термопластичных полиолефинов использовали ПЭНП и ПП. Вулканизацию полимерных смесей осуществляли с помощью пероксида дикумила. Представлены результаты исследования влияния концентрации бутадиен-нитрильного каучука на разрушающее напряжение и предел текучести при растяжении для смесей ПП + СКН и ПЭНП + СКН, а также для динамически вулканизованных эластопластов [19].

Разными авторами были получены ДВЭП одного состава, но с отличающимися свойствами и с характерным повышенным разбросом физико-механических показателей [20, 21], что указывает на существенное влияние условий получения и типа полимеров на формирование структуры и свойств ДВЭП. Однако в литературе практически отсутствуют данные по влиянию условий получения, типа смешительного оборудования на свойства и структуру ДВЭП. Хотя известно, что, наряду с рецептурными факторами, режим смешения и переработки, тип смешительного оборудования являются одними из основных факторов, влияющих на формирование структуры и свойств механических смесей полимеров, в частности, на основе композиции эластомер–пластик. Для получения ДВЭП с более стабильными свойствами рекомендуется вторичная переработка материала в смешительном аппарате при температуре выше $T_{пл}$ или $T_{ст}$ термопласта с последующим гранулированием [21].

Перспективным направлением разработки новых материалов является создание композиционных материалов, которые сочетают в себе как свойства отдельных полимерных компонентов, так и совершенно новые, недостижимые при использовании одного полимера. К большинству современных конструкционных материалов на основе полимерных матриц предъявляют комплекс требований по стойкости к действию масел, физико-механическим, износостойким, теплофизическим и другим характеристикам. В связи с этим при создании композитов необходимо подобрать компоненты, которые оказывают комплексное воздействие на полимерную матрицу, обеспечивая синергический эффект. К числу таких компонентов относятся сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ) [22]. Для создания композиционной матрицы был выбран недорогой и доступный цис-изопреновый каучук СКИ-3 российского производства в количестве 100 масс. ч., в который вводили модифицированный СВМПЭ в количествах, превышающих общепринятые дозировки, а именно 170 массовых частей, что позволяло позиционировать полученную матрицу (СВМПЭ + СКИ-3) как исследуемый материал на основе СВМПЭ. Применение модифицированного СВМПЭ в высокой дозировке сопровождается значительным увеличением твердости и каркастности изделия, повышается в разы стойкость к истиранию, улучшаются эксплуатационные характеристики за счет формирования на поверхности изделия защитного износостойкого слоя. Благодаря этому отпадает необходимость использования специальных тканей и ручной сборки заготовки, поскольку изготовление деталей из полученного материала производится методом прямого прессования. Соответственно, значительно упрощается технология изготовления манжет, снижается их себестоимость, повышаются эксплуатационные

характеристики. Для получения полноценного композиционного материала в качестве наполнителей применяли малоактивный технический углерод П-803 и активный технический углерод П-324, комбинация которых позволяет получить высокие упругопрочностные характеристики вулканизата. Вулканизирующая группа содержит: неорганический ускоритель вулканизации – окись цинка, органический активатор вулканизации – стеариновую кислоту, основное вулканизирующее вещество – серу, ускорители вулканизации – N,N-дифенилгуанидин (гуанид Ф) и циклогексил-2-бензтиазолсульфенамид (сульфенамид Ц), пластификатор – сложный эфир изеокилового спирта и себаценовой кислоты (ДОС). В качестве антиоксиданта и антиозонанта вводили диафен ФП и ацетонанил Н. Применение разработанного материала возможно в машиностроении, горнодобывающей, нефтегазодобывающей и химической промышленности для изготовления износостойких изделий конструкционного назначения: подшипников, шестерней, дисков, скользящих пластин, рычагов, работающих в широком температурном интервале в условиях интенсивного изнашивания в среде воздуха, минеральных масел, водных эмульсий, слабых растворов кислот и щелочей [22].

Получен триэфиротрисульфоимид сахарин-6-карбоновой кислоты взаимодействием ранее синтезированного 2-гидроксипропил-1,3-бис-эфиросульфоимида сахарин-6-карбоновой кислоты с алкиловыми эфирами сульфоимида той же кислоты. Состав и структура синтезированного соединения подтверждены данными элементного анализа и инфракрасной спектроскопии. Полученный продукт был использован в качестве отвердителя-пластификатора для промышленной эпоксидной смолы ЭД-20. Процесс отверждения композиции был изучен методом дифференциально-термического анализа на дериватографе системы Паулик–Паулик–Эрдей. По полученным данным было выявлено, что синтезированный триэфиротрисульфоимид сахарин-6-карбоновой кислоты хорошо совмещается с эпоксидной смолой ЭД-20, но отверждает ее в жестком температурном режиме. Показано, что при введении в состав эпоксидной композиции ускорителя УП 606/2 температура отверждения композиции снижается, а значения ее термических и физико-механических характеристик повышаются. Установлено, что триэфиротрисульфоимид сахарин-6-карбоновой кислоты является эффективным отвердителем-пластификатором эпоксидной смолы ЭД-20 [23].

Для придания антибактериальных свойств композиционным материалам на основе акрилонитрил-бутадиен-стирольного пластика в качестве добавки был использован олигоэтиленовый эфир салициловой кислоты в количестве 0,5–1,0 масс. % [24]. Было обнаружено, что добавки практически не оказывают влияния на физико-механические свойства композиционных материалов, но приводят к относительному улучшению теплофизических показателей и появлению антибактериальных свойств. Изучены антибактериальные свойства и определены возможности применения полученных композиционных материалов. В качестве тест-культуры использовали такие микроорганизмы, как *Aspergillus niger*, *A. ochraceus*, *Penicillium cuclopium*, *Cladosporium herbarium*, *Fusarium moniliforme* и *Foxysporium*. Установлено, что исследуемые композиционные материалы обладают как бактерицидными, так и фунгицидными свойствами. Фунгицидные свойства полученных новых антибактериальных композиционных материалов позволяют использовать их в производстве изделий, устойчивых к грибковому влиянию.

В работе [25] приводятся результаты исследования влияния типа и концентрации минеральных наполнителей и моторного масла на износостойкость и коэффициент трения композитов на основе полиолефинов. В качестве минералов использовали клиноптилолит, глину, дисульфид молибдена и графит. Для всесторонней интерпретации структуры, свойств и триботехнических характеристик нанокompозитов на основе полиолефинов в качестве полимерной основы использовали ПЭНП, блок-сополимер этилена с пропиленом (БЭП), ПП, ПЭВП. Установлено, что введение наноглины и моторного масла в состав композитов на основе полиолефинов приводит к довольно серьезным изменениям их физико-механических свойств и коэффициента трения. Как и следовало ожидать, сравнительно лучшими показателями по коэффициенту трения являются образцы маслonaполненных нанокompозитов. Есть основа-

ние полагать, что в процессе трения в зоне контакта из состава частиц наполнителя постоянно выделяется масло, что естественным образом сказывается на существенном снижении трения и износа материала [26].

Основной целью наполнения полимеров является не только улучшение некоторых свойств композитов, но и снижение себестоимости материала. В большинстве случаев введение наполнителя приводит к некоторому ухудшению реологических свойств, связанному с увеличением вязкости расплава. При этом максимальная степень наполнения полимеров лимитируется вязкостью расплава и не превышает 40% масс. В этом случае наблюдается затруднение процесса переработки композитных материалов. Свойства композитов определяются совместным действием ряда таких факторов, как природа термопласта и наполнителя, размер и форма частиц наполнителя и его концентрация [27–29]. Природа полимера и наполнителя в первую очередь определяет их технологическую совместимость при формировании композиционного материала. Если полимер и наполнитель плохо совмещаются, то тогда полученные на их основе изделия будут иметь низкие физико-механические свойства. Объясняется это тем, что приложение нагрузки приведет к разрушению адгезионной связи, выражающейся в отделении матрицы от поверхности частицы. При высокой адгезионной связи полимер–наполнитель возможно получение композитов с высокими физико-механическими свойствами [29].

Модификация полипропилена путем создания различных композиционных материалов позволяет значительно расширить области его применения. Наполненный полипропилен занимает одно из первых мест среди наполненных термопластов. В настоящее время все больше внимания уделяется разработке композитов с наноразмерными наполнителями. Такие композиционные материалы обладают более высокими показателями, чем композиционные материалы с микро- и макронаполнителями. Введение в полипропилен даже небольшого количества наноразмерного наполнителя может существенно изменить физические свойства, улучшить барьерные качества, повысить термостойкость, электропроводность и др. [30, 31]. Использование наночастиц металлов d-валентности (цинк, кобальт, никель и др.) в полимерах позволяет получать принципиально новые материалы, которые находят широкое применение в радио- и опто-электронике в качестве магнитных, электропроводящих и оптических сред [32].

Исследовано влияние добавок металлосодержащих нанонаполнителей на особенности физико-механических, реологических, теплофизических и термических свойств композитов на основе изотактического ПП. Установлено, что введение в состав композиции 0,5–1,0 мас.ч. наночастиц приводит к некоторому росту показателя прочности – от 21,6 до 32,3 МПа [33]. Увеличение концентрации наночастиц более 1,0 мас.ч. ведет к снижению прочности композита (20,8 МПа), что, вероятно, обусловлено агрегацией наночастиц, приводящей к формированию микродефектов в объеме полимерной матрицы. Повышение концентрации наночастиц приводит к снижению величины деформации при разрыве композита, что, по-видимому, связано с блокированием подвижности сегментов полимера наночастицами на наноуровне. Исследование теплостойкости по Вика полученных композиций показало, что введение в состав ПП нанонаполнителя приводит к сохранению показателя теплостойкости на уровне 145°C. Исследование показателя текучести расплава (ПТР) показало, что увеличение содержания наночастиц (1–3 мас.ч.) способствует увеличению ПТР до 17,7 (1 мас.ч.) и 27,2 г/10 мин (3 мас.ч.), что свидетельствует об улучшении текучести композиции и возможности переработки ее путем литья под давлением и экструзии [33].

В статье [34] представлены данные по оценке реологических свойств дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов (ДНПКМ) в терминах обобщенных параметров дисперсной структуры. Впервые приведены зависимости потерь давления при литье под давлением тонкостенных изделий из ДНПКМ с разным типом дисперсной структуры: разбавленные, низконаполненные, средненаполненные и высоконаполненные системы. Установлено, что для получения ДНПКМ на основе термопластов с хорошей перерабатываемостью и изделий с высокой прочностью следует создавать материалы с типом средненаполненной

структуры (СНС-1) и обобщенным параметром $\Theta \approx 0,5\text{--}0,6$ обд. Приведен алгоритм, позволяющий рассчитывать содержание дисперсного наполнителя с известными основными характеристиками для обеспечения заданного типа структуры ДНПКМ. В основу проектирования литьевых композиционных полимерных материалов с хорошей текучестью и перерабатываемостью положены основные физико-химические закономерности структурообразования в ДНПКМ. Выбор исходных компонентов, параметры, тип дисперсной структуры и состав определяют комплекс технологических и эксплуатационных свойств ДНПКМ. Последние работы по разработке моделей, классификации по структурному принципу, расчету составов ДНПКМ, а также проведенный комплекс исследований по реологическим свойствам наполненных полимеров и описание их в рамках обобщенных и приведенных параметров структуры позволяют предложить алгоритм проектирования составов литьевых материалов с хорошей текучестью и перерабатываемостью [34–37].

Разработаны методологические подходы к реализации феномена наносостояния при формировании оптимальной структуры композиционных материалов и металлополимерных систем на разных уровнях организации [38]. Предложен концепт энергетического и технологического соответствия компонентов функциональных композиционных материалов и систем, состоящих в обеспечении параметров их энергетических характеристик, адекватных значению энергии активации преобладающего структурного процесса, который определяет оптимальные параметры деформационно-прочностных, адгезионных и триботехнических характеристик при технологических воздействиях на компоненты в процессе получения композита и его переработки. Осуществлено апробирование концепта при разработке нанокомпозитов на основе полимерных матриц промышленного производства, превосходящих аналоги по параметрам служебных характеристик [38].

Исследовано влияние добавок нанонаполнителей, содержащих наночастицы оксидов цинка, стабилизированных полимерной матрицей малеинизированного полиэтилена высокого давления, на особенности структуры и свойств металлосодержащих нанокомпозитов на основе изотактического полипропилена и полиэтилена высокого давления методами дифференциально-термического (ДТА) и рентгенфазового (РФА) анализов [39, 40]. Используемые в работе металлосодержащие наночастицы, располагаясь на границе межфазного слоя структурных элементов ПП, ПЭ и МПЭ, способствуют формированию в расплаве композиции гетерогенных центров зародышеобразования, которые в процессе ступенчатого охлаждения нанокомпозита способствуют увеличению центров кристаллизации, приводящих в целом к улучшению процесса кристаллизации и формированию относительно мелкосферолитной структуры. Полученные результаты свидетельствуют о том, что небольшие количества нанонаполнителя (0,3–0,5 масс. %), вводимые в полимер, очевидно, играют роль структурообразователей – искусственных зародышей кристаллизации, что способствует возникновению в полимере мелкосферолитной структуры, способствующей улучшению физико-механических, реологических и термических свойств полученного нанокомпозита [41, 42].

В работе [43] исследовано поведение коллоидного диоксида кремния в композиции со стирол/бутилакрилатным олигомером, прививаемым к термопластичному полиамидному адгезиву. Представляется возможным получение разветвленной структуры связующего, в результате которого обеспечиваются условия для проникновения боковых ответвлений в капиллярно-поровую структуру армирующего волокнистого компонента. Сопоставлены варианты дезагрегации SiO_2 в результате применения ультразвуковой обработки и механоактивации в процессе воздействия высоких сдвиговых напряжений, ультразвука и кавитации. В экспериментах использованы методы динамического светового рассеяния, ИК-спектроскопии, термического анализа и текстильного материаловедения для оценки упруго-деформационных свойств дублированных пакетов. Совокупность взаимодополняющих результатов подтверждает, что совместная механоактивация водной дисперсии олигоакрилата и кремнезема вызывает разрушение наносфер диоксида кремния и образование гибридного олиголимер-неорганического аддукта. В отличие от кратковременных эффектов ультра-

звукового диспергирования SiO_2 , совместная механоактивация компонентов решает задачи предупреждения агрегации наночастиц, способствующей равномерному распределению упрочняющего наполнителя в композите. При подборе олигоакрилата учитываются специфические особенности производства, разделение стадий предварительного скрепления пакета материалов с помощью термопластичного адгезива. Получение гибридного аддукта механоактивации обеспечивает оптимальное соотношение размера частиц для рационального распределения фракций в межнитяных, межволоконных и внутриволоконных пространствах текстильной основы. Контролируемое на термограммах ДСК смещение пиков фазовых переходов и химических превращений в системе с нанодисперсным SiO_2 согласовано с температурными режимами последовательных стадий технологического процесса. Продемонстрированы возможности регулируемого изменения свойств формообразующих композиционных материалов и снижения материалоемкости продукции, за счет прививки модифицированного олигоакрилата с варьируемым содержанием диоксида кремния.

В работе [44] исследовано влияние серы, дифенилгуанидина и 2-меркаптобензотиазола на физико-механические свойства и структуру сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ). Установлено, что модификация СВМПЭ данными наполнителями приводит к существенному повышению деформационно-прочностных характеристик полимерных композиционных материалов (ПКМ). Проведены структурные исследования методами растровой электронной микроскопии и рентгеноструктурного анализа СВМПЭ и ПКМ на его основе. Показано, что модификация СВМПЭ этими наполнителями приводит к трансформации надмолекулярной структуры из сферолитной в фибриллярную, зафиксировано снижение степени кристалличности композитов. Результаты исследования термодинамических характеристик ПКМ методом дифференциально-сканирующей калориметрии свидетельствуют о снижении степени кристалличности. Методом ИК-спектроскопии показано, что использование дифенилгуанидина и 2-меркаптобензотиазола в качестве наполнителей СВМПЭ способствует образованию новых кислородсодержащих функциональных групп, интенсифицирующих взаимодействие наполнителей с макромолекулами СВМПЭ.

Исследовано влияние добавок нанонаполнителей (НН), содержащих наночастицы (НЧ) оксида меди, стабилизированные полимерной матрицей малеинизированного полиэтилена (МПЭ), на некоторые свойства нанокомпозитов на основе изотактического полипропилена (ПП) и полиэтилена высокого давления (ПЭ) методами рентгенофазового (РФА) и термогравиметрического (ТГА) анализов. Выявлено улучшение прочностных, деформационных и реологических показателей, а также термоокислительной стабильности полученных нанокомпозитов, что, по-видимому, связано с синергетическим эффектом взаимодействия медьсодержащих наночастиц с ангидридными группами МПЭ. Показано, что нанокомпозиты на основе ПП/ПЭ/НН можно перерабатывать как методом пресования, так и методами литья под давлением и экструзии [44].

Исследовано влияние добавок алюминия (массовой доли) на физико-механические свойства композитов на основе полиэтилена высокой плотности (ПЭВП) и полиэтилена низкой плотности (ПЭНП) [45]. Рассмотрены такие свойства металлонаполненных композитов, как разрушающее напряжение, относительное удлинение, модуль упругости на изгиб, показатель текучести расплава и теплостойкость. Введение алюминия в состав ПЭНП способствует монотонному возрастанию разрушающего напряжения и модуля упругости на изгиб. При введении алюминия в состав ПЭВП, наоборот, наблюдается закономерное снижение разрушающего напряжения и относительного удлинения композитов. Показано, что при использовании компатибилизатора, представляющего собой модифицированный малеиновым ангидридом полиэтилен, наблюдается значительное повышение величины разрушающего напряжения композитов на основе ПЭВП и ПЭНП. Приведено схематическое изображение структуры композитов с интерпретацией вероятного механизма упрочнения материала в присутствии компатибилизатора. Показано, что степень кристалличности исходного полиэтилена оказывает существенное влияние на эффект упрочнения композитов. Проведен электронно-микроскопический анализ структуры наполненного композита с компатибилизатором и без него. Пока-

зано, что в присутствии компатибилизатора частицы алюминия находятся в объеме полимерной матрицы, то есть не находятся в изолированном состоянии. Предполагается, что свободные от малеинового ангидрида макроцепи ПЭВП принимают участие в формировании кристаллических образований, а небольшие участки макроsegmentов, содержащих полярные группы, концентрируются преимущественно в аморфных областях и в дефектах кристаллических структур в виде проходных цепей. Концентрирование полярных макроsegmentов ПЭМА в узком аморфном пространстве ПЭВП благоприятно сказывается на увеличении адгезионных сил взаимодействия на поверхности частиц алюминия, что способствовало сохранению разрушающего напряжения в широком интервале концентраций алюминия на достаточно высоком уровне [45].

Для смесей несовместимых полимерных материалов известно такое интересное и практически значимое явление, как концентрирование твердых частиц наполнителя в межфазной области [46]. Его использование позволяет получить электропроводящие полимерные материалы при очень низкой концентрации наполнителя. Концентрирование высокодисперсных частиц на границе раздела может в несколько раз повысить прочность смесей несовместимых полимеров [47–49]. Однако, несмотря на большое число работ в этой области, причины проявления такой закономерности не ясны. Это затрудняет использование данного явления для практических целей, что вызывает необходимость ее дальнейшего изучения. Для смесей полимеров имеется ряд экспериментальных фактов, которые невозможно объяснить только с позиции энергетической выгодности нахождения твердых частиц наполнителя на границе раздела между полимерами. К ним относятся следующие факты [46]: 1) влияние последовательности смешения компонентов системы на наличие описываемого явления, в системах из низкомолекулярных жидкостей такого влияния нет; 2) исчезновение явления при значительном повышении вязкости одного или обоих компонентов [50]. Наиболее простым способом оценки равномерного распределения частиц наполнителя в полимерной матрице является определение электросопротивления смеси, наполненной такими электропроводящими частицами, как графит и технический углерод (ТУ). В основу косвенной оценки изменения концентрации наполнителя на границе были положены следующие соображения [50]: если концентрация наполнителя в обеих полимерных фазах намного меньше порога его перколяции, то смесь не может проводить электрический ток. Но, если в такой смеси часть электропроводящего наполнителя переместится на границу раздела фаз и его концентрация превысит порог перколяции, то смесь начнет проводить ток. При этом чем выше концентрация наполнителя, тем выше электропроводность полимерного композита. Процесс переноса частиц наполнителя из объема полимерной фазы на границу происходит исключительно под действием деформации сдвига. Возможность накопления наночастиц на границе определяется не только термодинамической выгодностью этого процесса, но и параметрами процесса смешения.

Метод термомеханических исследований позволяет в зависимости от температуры четко фиксировать фазовые переходы и все возможные изменения в процессе деформации полимерных композитов. Полученные данные могут позволить в определенной степени прогнозировать температурный режим процесса переработки полимерных композитных материалов [51]. Результаты исследования термомеханических кривых для композитов на основе ПЭНП и меди показали, что фазовый переход первого рода происходит в узком температурном интервале. Так, например, температура размягчения композитов изменялась в следующей последовательности: исходный ПЭНП – 107°C; у медьсодержащих – 0,5% масс. – 110°C; 1,0% масс. – 114°C; 5,0% масс. – 118°C; 10% масс. – 115°C; 20% масс. – 111°C и 30% масс. – 109°C. Из сопоставительного анализа этих данных следует, что концентрация меди оказывает заметное влияние на фазовый переход первого рода или температуру размягчения композитов. Максимальное значение температуры размягчения образцов имеют композиты на основе ПЭНП + 5,0% масс. меди. При дальнейшем увеличении концентрации меди наблюдается тенденция к снижению температуры размягчения композитов. По всей видимости, это может быть обусловлено тем, что с увеличением концентрации меди наблюдается закономерное

повышение теплопроводности медьсодержащих композитов. Это обстоятельство способствует более быстрому и равномерному распределению температурного поля по всему объему образца и, как следствие, размягчению композита при сравнительно низкой температуре. И действительно, нами было установлено, что по мере увеличения концентрации меди в составе ПЭНП теплопроводность композитов существенно возрастает: исходный ПЭНП – 0,38; 0,5% масс. меди – 0,54; 5,0% масс. меди – 0,85; 10% масс. меди – 1,92; 20% масс. меди – 2,22; 30% масс. меди – 3,41 Вт/м·К. При достижении 2 мм деформации композитов максимальный температурный интервал в области вязкотекучего состояния изменялся в пределах 119–130°C [51].

Нами экспериментально было найдено, что при введении 2,0% масс. модифицированного малеиновым ангидридом полиэтилена (ПЭМА) в состав композита ПЭНП + медь достигается наибольший эффект в улучшении свойств нанокompозитов [51]. Роль компатибилизатора проявляется не только в улучшении смешиваемости и технологической совместимости компонентов смеси, но и в способности влиять на процессы зародышеобразования в расплаве полимерной матрицы. В результате горячего вальцевания компонентов смеси и одновременного воздействия тепловых и сдвиговых напряжений не исключалась вероятность частичного окисления полимерной матрицы и возникновения макрорадикалов, способных рекомбинировать между собой с образованием сравнительно небольшого числа межцепных мостиков или же выступать во взаимодействие с малеиновым ангидридом [45, 51, 52].

В Азербайджанской Республике в поселке Балаханы г. Баку на предприятии ОАО «Темиз Шехер» производят утилизацию бытовых отходов по современной технологии, в результате чего ежедневно вырабатывается сотни тонн термозолы в виде грубодисперсного порошка [53]. Проведенные нами исследования показали, что при использовании термозолы в качестве наполнителя полиэтилена различных типов представляется возможным получить композиты с высокими физико-механическими, технологическими и эксплуатационными характеристиками. Высокая технологичность материала обеспечивалась за счет улучшения текучести расплава в присутствии наночастиц термозолы. Использование термозолы в качестве наполнителя полиэтиленов различных типов позволили поднять качество полимерных композитных материалов на еще более высокий уровень [53]. В работе показано, что наряду с существенным улучшением основных физико-механических и теплофизических свойств обеспечивается удовлетворительная перерабатываемость нанокompозитов, даже при больших содержаниях наполнителя. Приводятся результаты исследования влияния концентрации серы на технологические параметры процесса реакционной экструзии. Можно заметить, что с увеличением концентрации серы наблюдается тенденция к увеличению температурного режима в материальном цилиндре. При этом уменьшается число оборотов шнека и повышается давление экструзии. В результате серной вулканизации повышение давления экструзии можно интерпретировать увеличением вязкости расплава нанокompозита. При этом уменьшение числа оборотов шнека однозначно будет сказываться на некотором снижении производительности экструзионного оборудования. Исследовано влияние технологического режима экструзии на основные физико-механические свойства нанокompозитов. В связи с чем на экструдере использовали плоскощелевую формующую головку для получения листового изделия толщиной 1,5 мм и шириной 150 мм. Предстояло выяснить, как меняется разрушающее напряжение и относительное удлинение образцов, вырубленных вдоль и поперек листового материала. В частности, установлено, что по мере увеличения концентрации ТЗ в составе ПЭВП образцы, расположенные вдоль экструзии листового материала, характеризуются более высокими значениями разрушающего напряжения и низким относительным удлинением в сравнении с образцами, вырубленными поперек. Кроме того, максимальное значение разрушающего напряжения наблюдается у нанокompозитов с 5,0% масс. содержанием ТЗ [53, 54].

Таким образом, можно констатировать, что в полимерном материаловедении нанокompозиты открывают новые возможности широкого их применения в различных областях промышленности. Исследование фазовых превращений и их особенностей в процессе

формирования комплекса свойств нанокмпозитов позволяют получить довольно емкое представление о процессах, происходящих в их гетерогенной надмолекулярной структуре. Становится очевидным роль наночастиц в процессе формирования гетерогенных центров зародышеобразования, влияющих в целом на основные физико-механические свойства нанокмпозитов.

Литература

1. Ашуров Н.Р., Долгов В.В., Садыков Ш.Г., Усманова М.М. Нанокмпозиты полимеры этилена, наполненные слоистыми алюмосиликатами, 2016. Ташкент: «Фан». АН Узбекистан. 183 с.
2. Осама Аль Хело, Осипчик В.С., Петухова А.В., Кравченко Т.П., Коваленко В.А. Модификация наполненного полипропилена. // Пластмассы. 2009. №1. С. 43–46.
3. Кодолов В.И., Хохряков Н.В., Кузнецов А.П. К вопросу о механизме влияния наноструктур на структурно изменяющуюся среды при формировании «интеллектуальных» композитов. // Нанотехника. 2006. № 3(7). С. 27–35.
4. Кахраманов Н.Т., Азизов А.Г., Осипчик В.С., Мамедли У.М., Арзуманова Н.Б. Наноструктурированные композиты и полимерное материаловедение. //Пластические массы, Москва, 2016, №1–2, с. 49–57.
5. Вишняков Л.Р., Петропольский В.С., Морозова В.Н. и др. Нанокмпозиты на полимерной основе. //Вестник инженерной академии Украины, 2013, №3–4, с. 202–205.
6. Вольфсон С.И. Динамически вулканизованные термоэластопласты: получение, переработка, свойства/ С.И. Вольфсон// – М.: Наука, 2004. – 170 с.
7. Вольфсон С.И. Термоэластопласты- конструкционные материалы нового поколения. // Химия и бизнес. 2001, №1, с. 30–40.
8. Вольфсон С.И. Структура, свойства, применение динамических термоэластопластов – конструкционных материалов нового поколения //Вести Казанского технологического университета. 2001, спец выпуск. С.26–46.
9. Волков В.И., Мусин И.Н., Кимельблат В.И., Вольфсон С.И. Влияние метода получения смесевых термопластичных эластомеров на их структуру и свойства. //Композиционные материалы в авиации и народном хозяйстве. Казань, 2000, с. 35–40.
10. Кахраманлы Ю.Н. Несовместимые полимерные смеси и композиционные материалы на их основе. Баку: Элм, 2013, 152 с.
11. Компаниец Л.В., Ерина Н.А., Чепель Л.М., Зеленецкий А.Н., Прут Э.В. Закономерности деформирования смесевых термопластичных эластомеров на основе полипропилена и этилен-пропилендиенового каучука // ВМС 1997, серия А, т.39, №7.
12. Холден Д., Холден Д., Крихельдорф Х. Р., Куирк Р. П. Термоэластопласты // Пер. с англ. 3-го издания под ред. Б. Л. Смирнова – СПб.: Профессия, 2011. – 720 стр., ил.
13. Вольфсон С.И., Охотина Н.А., Панфилова О.А., Вахитов И.И. Способы получения термопластичных вулканизатов на основе смеси каучуков и полипропилена. // Вестник казанского технологического университета. – 2015. Т.18, №14, С. 90–92.
14. Kakhramanov N.T., Huseynova Z.N., Osipchik V.S., Kurbanova R.V., Arzumanova N.B. Reaction extrusion of dynamic elastoplasts on the basis of polyolefines and butadien-nitril rubber.// Azerbaijan chemical journal, 2019, №1, p. 65–71.
15. Панфилова О.А., Вольфсон С.И., Охотина Н.А., Миннегалиев Р.Р., Вахитов И.И., Каримова А.Р. Влияние состава вулканизирующей группы на свойства динамически вулканизованных термоэластопластов на основе бутадиен-стирольных каучуков и полиэтилена, //Вестник казанского технологического университета, 2016, т.19, №17, с. 39–43.
16. Кахраманов Н.Т., Гусейнова З.Н., Гасанова А.А., Мустафеева Ф.А., Аллахвердиева Х.В. Влияние технологических параметров литья под давлением на физико-механические свойства динамических эластопластов на основе полиолефинов и бутадиеннитрильного каучука.// Химические проблемы, 2018, №3(16), с. 420–428.
17. Карпов А.Г. автореферат дисс. «Маслостойкий динамический термоэластопласт на основе СКН и ПП», к.т.н., Казань, 2008.
18. Карпов А.Г., Заикин А.Е., Бикмуллин Р.С. Влияние привитого сополимера на межфазное взаимодействие в смеси полипропилен – нитрильный каучук. // Вести. Каз. технол. ун-та, 2008, № 4, с. 72–76.
19. Карпов А.Г. Заикин А.Е., Бикмуллин Р.С. Получение сополимера на основе функционализированных полипропилена и нитрильного каучука в процессе их смешения. // Вестн. Каз. технол. ун-та., 2008, №5, с. 124–129.
20. Стойкость термопластичной резины «Сантопрен» к воздействию жидкостей. // Технический бюллетень фирмы Monsanto, 1985. – 24 с.
21. O'Konnor I.E. World market TPV. // European Rubber Journal. 1996, v. 179, №9, p. 32–34.
22. Попова О.Е., Селютин Г.Е., Гаврилов Ю.Ю., Турушев А.В. Композиционный материал на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена и эластомера для уплотнений гидравлических устройств. // Пластические массы, 2020, №11–12, с. 48–50.
23. Асланова Э.Т. Эпоксидная композиция на основе триэфиротрисульфоимида сахарин-6-карбоновой кислоты. //Перспективные материалы, 2020, №6, с. 58–63.
24. Расулзаде Н.Ш., Аббасова Л.Ш., Мамедов Б.А., Мурадов П.З., Бахшалиева К.Ф. Получение и исследование антибактериальных композиционных материалов на основе АБС и олигоэтиленового эфира салициловой кислоты. //Перспективные материалы, 2020, №8, с.59–64.
25. Кахраманов Н.Т., Осипчик В.С., Касумова Г.Ш., Гаджиева Р.Ш. Износостойкие полимерные материалы. Структура и свойства.// Пластические массы, Москва. 2017, №11–12, с. 8–15.
26. Панфилова О.А., Вольфсон С.И., Охотина Н.А., Миннегалиев Р.Р., Вахитов И.И., Каримова А.Р., Влияние состава вулканизирующей группы на свойства динамически вулканизованных термоэластопластов на основе бутадиен-стирольных каучуков и полиэтилена. //Вестник казанского технологического университета, 2016, т.19, №17, с. 39–43.
27. Шитов Д.Ю. Автореф. дисс. Разработка наномодифицированных полиолефинов. М., 1985.
28. Шитов Д.Ю., Кравченко Т.П., Осипчик В.С. Композитные материалы на основе полипропилена с углеродными нанонаполнителями. Пластические массы, 2013, №2, с. 29–33.
29. Ермаков С.Н., Кербер М.Л., Кравченко Т.П., Шитов Д.Ю. Химические реакции полимеров, некоторые принципы современной классификации. Пластические массы, 2014, №1–2, с. 10–18.
30. Систер В.С., Иванникова Е.А., Ломакин С.М. Сравнительный анализ термостабильности полимерных нанокмпозитов на основе полипропилена. // Наноматериалы и нанотехнологии, 2012, №3, с. 13.
31. Gubin S.P., Yurkov G.Yu., Kosobudsky I.D. Nanomaterials based on metal-containing nanoparticles in polyethylene and other carbon-chain polymers. International Journal of Materials and Product Technology, 2005, v. 23, no. 1–2, p. 2–25.
32. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. М.: Химия, 2000, 672 с.
33. Курбанова Н.И., Алимирзоева Н.А., Гусейнова З.Н., Ищенко Н.Я., Алыев А.Т., Гулиева Т.М., Рагимова С.К. Металлосодержащие нанокмпозиты на основе изотактического полипропилена. // Пластические массы. 2020, №1–2, с. 23–25.
34. Симонов-Емельянов И.Д., Кречетов Д.Д., Харламова К.И. Проектирование составов и типов структур литьевых дисперсно-наполненных термопластов с хорошей перерабатываемостью и высокой прочностью. //Пластические массы, 2021, №5–6, с. 10–12.
35. Симонов-Емельянов И.Д. Параметры решетки и структуры дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов с регулируемым комплексом свойств // Конструкции из композиционных материалов. 2019. – №3, С. 37.
36. Симонов-Емельянов И.Д. Классификация дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов по типу решеток и структурному принципу. // Клеи. Герметики. Технологии. 2020. – №1, С. 8.
37. Симонов-Емельянов И.Д. Расчет составов дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов с различными типами решеток и параметрами структур // Пластические массы, 2020, №1–2, с. 4–7.
38. Авдейчик С.В., Гольдаде В.А., Струк В.А., Антонов А.С., Лесун А.Н. Фактор наносостояния в технологии полимерных нанокмпозитов. // Пластические массы, 2021, №5–6, с. 13–17.
39. Курбанова Н.И., Гулиева Т.М., Ищенко Н.Я. Получение и исследование свойств композитов на основе полипропилена и полиэтилена высокого давления с металлосодержащими нанонаполнителями. //Пластические массы. 2020, №5–6, с. 12–14.

40. Kurbanova N.I., Aliyev A.T., Guliyeva T.M., Ragimova C.K., Axmadbekova C.F., Ishenko N.Y., Nurullayeva D.R. Metal-containing nanoparticles in maleinized polyethylene matrix. //PolyChar 26 World Forum on Advanced Materials. Georgia, 2018, Tbilisi, p. 59.
41. Курбанова Н.И., Гулиева Т.М., Ищенко Н.Я. Свойства композитов на основе изотактического полипропилена и полиэтилена высокого давления с медьсодержащими нанонаполнителями. // Перспективные материалы, 2020, №9, с. 59–64.
42. Kakhramanov N.T., Bayramova I.V., Gadzhieva R.Sh. Kinetic regularities of crystallization of nanocomposites based on clinoptilolite and copolymer of ethylene with hexen.// Inorganic Materials: Applied Research, 2021, v. 12, No.1, p. 13–16.
43. Кокшаров С.А., Алеева С.В., Корнилова Н.Л., Калинин Е.Н. Модифицирование межфазного слоя армированных полимерных композитов нанодисперсным диоксидом кремния. // Перспективные материалы, 2021, №4, с. 37–55.
44. Дьяконов А.А., Данилова С.Н., Васильев А.П., Охлопкова А.А., Слепцова С.А., Васильева А.А. Исследование влияния серы, дифенилгуанидина и 2-меркаптобензтиазола на физико-механические свойства и структуру сверхвысокомолекулярного полиэтилена. //Перспективные материалы, 2020, №1, с. 43–53.
45. Аллахвердиева Х.В., Кахраманов Н.Т., Исмаилов И.А. Физико-механические свойства композитов на основе полиэтилена различных типов и алюминия. // Перспективные материалы, 2020, №10, с. 48–55.
46. Заикин А.Е., Ахметов А.Р., Центровский Т.М. Кинетические аспекты концентрирования твердых наночастиц. // Пластические массы, 2019, №1–2, с. 13–17.
47. Bai L., He S., Fruehwirth J.W., Stein A., Macosko C.W., Cheng X. Localizing graphene at the interface of cocontinuous polymer blends: Morphology, rheology, and conductivity of cocontinuous conductive polymer composites// J. Rheology 2017. V. 61, 14. P. 575–587.
48. Zhang Q., Wang J., Yu J., Guo Z.-X. Improved electrical conductivity of TPU/carbon black composites by addition of COPA and selective localization of carbon black at the interface of sea-island structured polymer blends //Soft Matter, 2017. V.13. 18. P. 3431–3439.
49. Mallick S., Kar P., Khatua B.B. Morphology and Properties of Nylon 6 and High Density Polyethylene Blends in Presence of Nanoclay and PE-g-MA //J. Appl. Polym. Sci. 2012. V.123. 13. P. 1801–1811.
50. Zaikin A.E., Bobrov G.B. Compatibilization of Blends of Incompatible Polymers via Filling //Polymer Science, Ser. A. 2012. V.54. 18. P.651657.
51. Аллахвердиева Х.В., Кахраманов Н.Т., Арзуманова Н.Б., Абдалова С.Р. Термдеформационные свойства металлополимерных композитов на основе полиэтилена низкой плотности и меди. // Материаловедение, 2021, №5, с. 36–41.
52. Майникова Н.Ф., Ярмизина А.Ю., Трофимов Д.В., Костромина Н.В., Исследование влияния углеродных нанонаполнителей на свойства композитов на основе полипропилена.//Пластические массы, 2020, №3–4, с. 23–25.
53. Кахраманов Н.Т., Гасанова А.А., Гулиев А.Д. Технологические особенности реакционной экструзии нанокompозитов на основе термозолы и полиэтилена различных типов.// «Химическая технология», 2021, т.22, №5, с. 223–230.
54. Кахраманов Н.Т., Мамедли У.М., Гасанова А.А., Мустафеева Ф.А., Гаджиева Р.Ш., Курбанова Р.В., Кахраманов Н.Т. Изотермы кристаллизации нанокompозитов на основе полиэтилена низкой плотности и термозолы бытовых отходов. // Пластические массы, 2019, №9–10, с. 49–51.