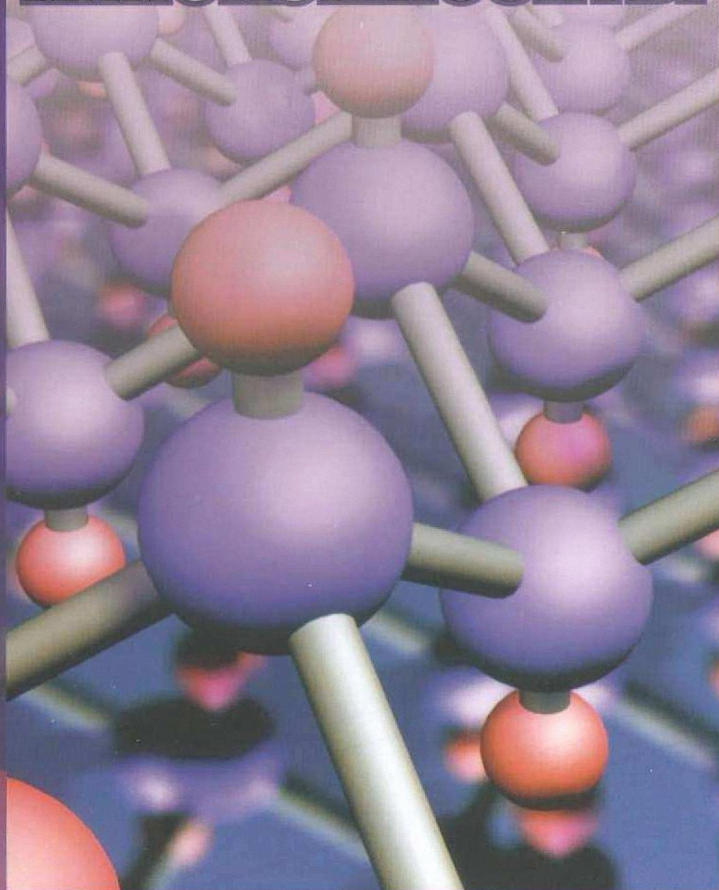


Арзуманова Н.Б.
Кахраманов Н.Т.

ПОЛИМЕРНЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ



**Арзуманова Н.Б.
Кахраманов Н.Т.**

ПОЛИМЕРНЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ



Сумгайыт - 2020

Научный редактор – Член корреспондент Национальной Академии Наук Азербайджана, доктор наук по химии, профессор Б.А. Маммедов

Рецензент – Заведующий кафедры «Технология неорганических веществ и химия» Азербайджанского Государственного Университета Нефти и Промышленности, д.т.н., профессор Ю.Н. Кахраманлы

Арзуманова Нушаба Баба кызы

Доктор философии по химии, старший научный сотрудник лаборатории «Механо-химическая модификация и переработка полимеров» Института Полимерных Материалов Национальной Академии Наук Азербайджана.

Кахраманов Наджаф Тофик оглу

Доктор наук по химии, профессор, заведующий лаборатории «Механо-химическая модификация и переработка полимеров» Института Полимерных Материалов Национальной Академии Наук Азербайджана.

Арзуманова Н.Б., Кахраманов Н. Т.

Полимерные нанокомпозиты

Сумгайыт: «Азери» полиграфия, 2020, 256 с.

В монографии дается обширная информация об экспериментальных исследованиях, теоретических выводах и положений по изучению влияния соотношения компонентов на основные физико-механические и технологические характеристики минерально-наполненных полимерных нанокомпозитов, а также результаты исследования закономерностей изменения реологических свойств наполненных полимерных композитов. Рассмотрено влияние многофункциональных структурообразователей и природных минералов Азербайджана на структурные особенности и закономерность изменения основных физико-механических и технологических характеристик нанокомпозитов на их основе. Показана принципиальная возможность систематизации исследований по выявлению закономерностей изменения физико-механических характеристик полимерных нанокомпозитов в зависимости от соотношения компонентов смеси. Разработанные универсальные полимерные нанокомпозиты отличаются с улучшенными прочностными и реологическими свойствами. Книга рассчитана для научных работников, инженеров и технологов, специализирующихся в области исследования и переработке полимерных композиционных материалов, а также преподавателей ВУЗов, докторантов, диссертантов, магистрантов, студентов.

Печатается по решению ученого совета Института Полимерных Материалов Национальной Академии Наук Азербайджана (протокол № 2 от 31.01.2020)

ОГЛАВЛЕНИЕ

От авторов	7
От редактора	9
Введение	11
ГЛАВА I. СОСТОЯНИЕ ПРОБЛЕМЫ ПОЛУЧЕНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЯ НАНОКОМПОЗИТНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ.	17
1.1. Методы получения, структура и эксплуатационные свойства наполненных полимерных нанокомпозитов ..	18
1.2. Получение полимерных нанокомпозитов методом механо-химического синтеза и исследование	45
1.3. Минеральные наполнители для полимерных нанокомпозитов	51
1.3.1. Силикаты: химический состав и классификация	58
1.3.2. Природные цеолиты: структура и классификация	65
Литература	70

ГЛАВА II. СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ ВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИОЛЕФИНОВ И МИНЕРАЛЬНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ	98
2.1. Структура и физико-механические свойства полимерных нанокомпози- тов на основе сополимеров пропи- лена и стандартных минеральных наполнителей	102
2.1.1. Структура и свойства нанокомпози- тов на основе рандом сополимера пропилена и стандартных минераль- ных наполнителей.	104
2.1.2. Структура и свойства нанокомпози- тов на основе блок сополимера пропилена и стандартных минераль- ных наполнителей	119
2.2. Структура и свойства полимерных нанокомпози- тов на основе природ- ных минералов Азербайджана и со- полимеров пропилена	129

2.2.1. Структура и свойства полимерных нанокомпозитов на основе везувиана и сополимеров пропилена	132
2.2.2. Структура и свойства полимерных нанокомпозитов на основе клиноптилолита и сополимеров пропилена .	150
2.3. Нанокомпозиты, полученные в процессе смешения в растворе	159
Литература	167
ГЛАВА III. РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ	175
3.1. Реологические свойства полимерных нанокомпозитов на основе рандом сополимера пропилена и везувиана, клиноптилолита	179
3.2. Реологические свойства полимерных нанокомпозитов на основе блок сополимера пропилена и везувиана, клиноптилолита	197
Литература	214

ГЛАВА IV. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ	220
4.1. Технология получения нанокomпозитов на основе сополимеров пропилена и природных минеральных наполнителей в процессе экструзии. . .	222
4.2. Влияние технологического режима литья под давлением на прочностные свойства нанокomпозитов на основе сополимеров пропилена и природных минеральных наполнителей	229
Литература	245
Заключение	251
Список сокращений.	254

ОТ АВТОРОВ

В последнее время широкое распространение получил новый класс композиционных материалов, в которых масштабный уровень размеров индивидуальных компонентов достигает нанометрового диапазона. Эти материалы получили название "нанокомпозиты". Это высококачественные материалы, которые демонстрируют необычные комбинации свойств и уникальные возможности дизайна и считаются материалами XXI века. Показано, что исследование минеральных наполнителей на наноуровне (не более 105 нм) способствует существенному изменению свойств. Только уменьшение размера частиц наполнителя до наноуровня приведет к формированию новых свойств композита, таких как электрическая проводимость, теплоизоляционные свойства, эластичность, большая прочность, которые невозможно достигнуть при использовании частиц на микро- или макроуровне. Прилагаются большие усилия для разработки более эффективных комбинаций новых типов полимеров и наполнителей, для придания многофункциональности полученным новым материалам.

В предлагаемой книге обобщены результаты собственных исследований авторов в области полимерных наноккомпозитов, где особым акцентом выделяется роль минеральных наполнителей в изменении конечных свойств материалов. Приводятся литературные сведения в области разработки полимерных наноккомпозитных материалов.

Большое внимание уделено разработке и исследованию новых типов наноккомпозитов на основе полиолефи-

нов и природных минеральных наполнителей. Сопоставительный и системный анализ полимерных материалов, приведенных в данной монографии, открывает для читателя перспективную возможность выбора минерального наполнителя с целью получения композитов с заданными свойствами.

Наряду с этим, приводятся довольно обширные сведения относительно технологических аспектов, связанных с переработкой полимерных нанокомпозитов. Надеемся, что данная книга, в которой рассмотрены основные аспекты получения нанокомпозитов на основе минеральных наполнителей привлечет внимание ученых и специалистов к дальнейшему еще более углубленному изучению материалов будущего – нанокомпозитов.

Книга позволяет сравнивать свойства и возможности современных нанокомпозитных материалов делая ее актуальным и эффективным как для научных работников, так и для специалистов, работающих в промышленности по переработке пластмасс. Монография также может быть полезна для преподавателей, диссертантов и докторантов.

Особенностью этой книги является то, что в ней рассматриваются исходные материалы, на основе которых разработаны нанокомпозиты, физико-механические и реологические свойства ряда обсуждаемых материалов, а также технологические аспекты переработки различных полимерных систем.

ОТ РЕДАКТОРА

Полимерные нанокомпозиты представляют собой двухфазные системы, содержащие полимерную матрицу и наполнитель, наноразмерный как минимум в одном измерении. Наполнители могут быть одномерными (нанотрубки и нановолокна), двумерными (слоистые минералы, например, глины) или трехмерными (наполнители со сферической формой поверхности). В течение последнего десятилетия получению и исследованию нанокомпозитов уделяется повышенное внимание, как со стороны академической, так и отраслевой науки. Это вызвано, прежде всего, хорошими деформационными свойствами и упругостью нанокомпозитов при введении малых количеств нанодобавок. Причина этого заключается в том, что наночастицы характеризуются очень развитой площадью поверхности. В числе других отличительных свойств полимерных нанокомпозитов – газонепроницаемость, огнестойкость, стойкость к износу и механическим повреждениям, а также высокие оптические, магнитные и электрические свойства.

За последнее десятилетие количество научных публикаций в этой области существенно превышает публикации по всем прочим направлениям развития полимерной науки. Такой повышенный интерес к нанокомпозитам связан с широкими областями их применения в различных областях техники и промышленности. В этой связи монография авторов Арзуманова Н.Б. и Кахраманов Н.Т. является весьма актуальной и своевременной. В этой монографии авторами подробно проанализированы перспективные возможности использования местных природных минералов в качестве нанонаполнителей

полиолефинов. При этом, используются природные минералы Айдагского и Кедобекского месторождения Азербайджана, представленные руководителем Секции Института Геологии и Геофизики НАН Азербайджана академиком Арифом Исмаил-заде. В этой монографии предложена концепция формирования на поверхности частиц наполнителя монослоя макроцепей, влияющих на реологические особенности течения композитных материалов. Авторами установлено, что введение природных минеральных наполнителей различных месторождений Азербайджана в состав термопластичных полиолефинов способствует не только повышению прочностных характеристик, но и улучшению реологических свойств нанокомпозитов на их основе.

Авторами показано, что основным фактором, влияющим на улучшение реологических характеристик нанокомпозитов, является наличие в составе наполнителя каолинита или наноглины со слоистой структурой. Особый интерес вызывают исследования по разработке технологии механо-химического синтеза нанокомпозитов на основе полиолефинов и минеральных наполнителей.

Монография представляет интерес для научных работников, инженеров и технологов, специализирующихся в области исследования и переработке полимерных композиционных материалов, а также преподавателей ВУЗов, докторантов, диссертантов, магистрантов, студентов.

ВВЕДЕНИЕ

Полимерные материалы должны обладать высокими механическими характеристиками и функциональными свойствами, чтобы быть кокурентноспособными на мировом рынке. Создание новых химических производств для получения новых мономеров и полимеров, отвечающих этим требованиям, является чрезвычайно дорогостоящим, поэтому альтернативным путем решения указанных задач является разработка новых типов полимерных нанокомпозитов, с использованием в качестве активных наполнителей наночастиц различной природы.

Нанокомпозиты представляют собой новый класс композиционных материалов с частицами, имеющими по крайней мере один размер, относящийся к нанометровому размеру. Полимерные нанокомпозиты включают широкий диапазон неорганических материалов в нанометровом масштабе, которые могут быть смешаны с полимером или мономером. Фактически, они вызвали огромный интерес, поскольку они теоретически обещают существенное улучшение различных свойств за счет добавления небольшого количества нанонаполнителей, таких как механические, тепловые, электрические, барьерные и огнезащитные свойства. Такое улучшение может быть связано с поверхностными свойствами поверхности нанонаполнителей и с межфазными взаимодействиями нанонаполнителя с полимером. Однако добавление нанонаполнителей к полимеру сопровождается увеличением вязкости расплава, что может вызвать проблемы с обработкой. Поэтому производство этих материалов требует детального понимания их реологического поведения.

Полимерные композитные материалы на основе полиолефинов и минеральных дисперсных наполнителей находят применение практически во всех областях техники и технологии. Это уже свершившийся факт, подтвержденный результатами исследований многих ведущих ученых и специалистов мира. Промышленный синтез пластических масс позволяет, путем варьирования технологических параметров и подбора каталитических систем, получать целый набор полимеров и сополимеров с различным сочетанием свойств. Представляется возможным достигнуть значительного улучшения комплекса физико-механических, технологических и эксплуатационных характеристик пластмасс, в результате которого обеспечиваются благоприятные условия для расширения их областей внедрения. Однако, этого не всегда оказывается достаточным для получения на их основе конкретных типов конструкционных изделий, которые отвечали бы новым возросшим требованиям современной техники.

Несмотря на прогресс в области полимерного материаловедения и технологии переработки полимеров, все же остается еще достаточно большая потребность в создании более совершенных материалов специального назначения, удовлетворяющих специфическим эксплуатационным требованиям. Поэтому введение в оборот нового дешевого наполнителя, способного разделяться на частицы сильно анизодиаметричной формы, один из размеров которых около 1 нм, вызвало огромный интерес среди разработчиков полимерных материалов. За последние 10-15 лет различными группами исследователей были получены нанокомпозиты на основе нескольких десятков полимеров и слоистых силикатов, многие из которых обладают интересными свойствами. Количество

публикаций в зарубежной периодике по получению и свойствам нанокмползитов стремительно возрастает. Наиболее удачные разработки уже используются в промышленности для изготовления специальных покрытий, упаковочных пленок с повышенными барьерными свойствами, деталей автомобилей, электронных устройств и т.д.

За последние годы ученых всего мира все больше стали привлекать исследования, направленные на изучение влияния структуры и состава минеральных наполнителей на процессы формирования кристаллической составляющей – надмолекулярной организации в полимерных материалах. В процессе смешения полимеров с минералами обнаружена уникальная способность мелкодисперсных частиц минералов – оказывать влияние на механизм возникновения и роста гетерогенных центров зародышеобразования в полимерной матрице. Последнее обстоятельство существенным образом влияет на улучшение свойств наполненных минералами полимерных композитов.

Для принятия комплекса мер, направленных на изменение механических свойств исходной полимерной матрицы, широко применяются:

- технологические добавки, улучшающие условия переработки;
- добавки, модифицирующие механические свойства (структурообразователи, пластификаторы, армирующие наполнители и т.д.).

При этом эффективность единовременного использования ряда добавок оказывает суммарное воздействие на свойства полимерного композита. Механизм сосуществования компонентов в граничных областях

межфазной области полимерного композита предопределяется физическими и физико-химическими формами взаимодействия, существующими в системе добавка-макроцепь-наполнитель.

Практически отсутствуют систематические исследования, направленные на установление влияния многофункциональных структурообразователей органического и неорганического происхождения на структурные особенности и свойства наполненных полимерных композитов и нанокомпозитов. Актуальность этой проблемы заключается еще и в том, что введение минимальной концентрации органического структурообразователя способствует не только улучшению деформационно-прочностных характеристик полимерных композитов, но и существенно облегчает смешиваемость компонентов смеси и, как следствие, их перерабатываемость.

В результате проведенных нами исследований было подтверждено, что использование органического структурообразователя существенным образом влияет на формирование мелкоферолитных образований, которые способствуют улучшению технологической совместимости полимер-наполнитель, повышению прочностных свойств, текучести расплава и перерабатываемости композитных наполненных материалов.

До сих пор остаются открытыми исследования по влиянию мелкодисперсных частиц органического структурообразователя на механизм формирования надмолекулярной структуры в полимерных нанокомпозитах и на процессы, происходящие в межфазной области и граничных областях системы полимер-наполнитель. Возникновение определенных структур в нанонаполненных

полимерах и соответствующее влияние частиц наполнителя на закономерность изменения их свойств, являются одним из важнейших критериев, предопределяющих степень «усиления» полимерной основы. Увеличение модуля упругости и прочности образцов при диспергировании наполнителя рассматривается, как одна из форм «усиления» полимерных композитов.

Наибольшее число публикаций, посвященных созданию и свойствам материалов типа полимер-слоистый силикат, относится к системам на основе полиолефинов, мировое производство которых составляет более половины всех выпускаемых пластиков. Столь бурный интерес вызван ожиданиями получения нанокomпозиционных материалов, которые сочетали бы в себе низкую себестоимость, с одной стороны, а с другой – комплекс свойств, заметно превосходящий характеристики исходных компонентов.

В связи с вышеизложенным, нами была предпринята попытка в данной монографии раскрыть не только актуальность рассматриваемой этой проблемы, но и показать, что решение этой проблемы приобретает еще большую актуальность когда в качестве полимерной матрицы предполагается использовать сравнительно новые типы пластмасс и практически малоизученные природные минеральные наполнители Азербайджана.

В монографии большое место отводится разработке новых типов нанокomпозитов на основе термопластичных полиолефинов и минеральных наполнителей. Доказано, что для улучшения их технологической совместимости наиболее эффективными модификаторами являются многофункциональные структурообразователи. Впервые установлено, что введение природных минеральных

наполнителей различных месторождений Азербайджана в состав термопластичных полиолефинов способствует не только повышению прочностных характеристик, но и улучшению реологических свойств нанокомпозитов на их основе. Предложена концепция формирования на поверхности частиц наполнителя монослоя макроцепей, влияющих на реологические особенности течения композитных материалов. Показано, что основным фактором, влияющим на улучшение реологических характеристик нанокомпозитов, является наличие в составе наполнителя каолинита или наноглины со слоистой структурой. Установлено влияние количественного содержания наполнителя и структурообразователя на надмолекулярную структуру и свойства полимерных композитов, а также исследована технология получения полимерных композитов методами экструзии и литья под давлением.

Проведенный комплекс систематических исследований по разработке нанокомпозитов позволил выявить основополагающие принципы и положения, характеризующие перспективные возможности их использования в качестве конструкционных полимерных материалов.

ГЛАВА I. СОСТОЯНИЕ ПРОБЛЕМЫ ПОЛУЧЕНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЯ НАНОКОМПОЗИТНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Сам процесс формирования такого научного направления, как получение и исследование полимерных нанокompозитов был довольно сложный и не всегда поддавался научно обоснованной интерпретации при оценке их структурных особенностей и свойств. Связано это было с тем, что ученые и специалисты различных стран в процессе анализа полимерных нанокompозитов имели, отличающиеся друг от друга научные подходы к их исследованию и анализу. Сложилась ситуация, когда обычные научные трактовки, применяемые для наполненных композитов, без каких-либо изменений применялись и для анализа структуры и свойств нанокompозитов. В связи с чем, используемые терминологии не всегда точно характеризовали рассматриваемые объекты исследования, что соответственно вносило дополнительное затруднение для интерпретации в целом процесса формирования надмолекулярной структуры нанокompозитов и, как следствие, свойств. Весьма ограничены исследования по изучению влияния технологических параметров переработки нанокompозитов на их конечные свойства. Эти проблемы весьма остро ощущаются тогда, когда речь идет о полимерном материаловедении и получении на их основе конструкционных изделий специального назначения.

В развитых странах огромную роль придают разработке и производству нанокompозитов. Например, в США приоритетными направлениями развития наноматериалов в рамках Национальной программы «Нанотехнологическая инициатива» являются нанокатализаторы, тонкая

конструкционная керамика, высокопрочные сплавы, магнитные наносистемы, материалы с особыми электрофизическими свойствами и наноструктурированные покрытия. В странах ЕС (Германия, Великобритания, Италия, Швеция, Швейцария) это – нанокатализаторы, полимерные и металлополимерные нанокомпозиты, жаропрочные сплавы, сплавы сверхбыстрого затвердевания. В Японии – конструкционная тонкая керамика и нанокомпозиты [1, 2].

Особое место полимерных нанокомпозитов в ряду других известных материалов обусловлено "сведением в одной точке" шкалы характерных размеров, отвечающих: радиусу инерции полимерной цепи (размер цепи); размеру частиц наполнителя (модификатора) и среднему размеру элементов наноструктуры (расстояние между частицами, структурная периодичность, размер переходной зоны или межфазовой границы и т.п.). Все это приводит к существенно более резкому "синергетическому" характеру изменения свойств нанокомпозиционных полимерных материалов при варьировании структурных характеристик, по сравнению с традиционными полимерными композиционными материалами [3].

Поэтому, в данном обзоре мы попытались проанализировать имеющиеся в литературе исследования и внести некоторые коррективы в интерпретацию обнаруженных закономерностей в изменении структуры и свойств полимерных нанокомпозитов.

1.1. Методы получения, структура и эксплуатационные свойства наполненных полимерных нанокомпозитов

Начнем с того, что нанокомпозиты – это материалы, полученные в процессе введения наноразмерных частиц (наполнителей) в полимерную матрицу. Они отличаются от

обычных наполненных композитов, тем, что наночастица характеризуется значительно более развитой площадью поверхности и размером в нанометрическом диапазоне (1-100 нм) [4, 5]. В связи с этим, свойства нанокомпозитов в значительно большей степени зависят от морфологии частиц наполнителя и характера взаимодействия компонентов на поверхности раздела фаз [6-8]. При этом, нанокомпозиционные материалы подразделяются на нанокомпозиты и наноструктурированные композиты [9]. Нанокомпозиты характеризуются наличием наночастиц в составе полимерной матрицы в количестве свыше 5%масс. Наноструктурированные композиты представляют собой материалы, в которых содержание наноразмерных частиц наполнителя не превышает 5 %масс. В этом случае, процесс охлаждения расплава сопровождается формированием надмолекулярной структуры, отличной от структуры чистого материала матрицы. Наиболее распространенным эффектом является значительное увеличение механической прочности полученного нанокомпозита. Наибольший эффект наноструктурирования преимущественно возникает при использовании наночастиц, имеющих протяженную и сложную по геометрии форму (нанотрубки, нановолокна, нанозвездочки и др.), а, следовательно, – более развитую поверхность [10-12].

Природные наночастицы использовались еще с давних времен, несмотря на то, что сам термин «нанокомпозиты» появился сравнительно недавно. Подтверждением сказанному является то, что долгое время наночастицы использовались в косметике в качестве наполнителей для всевозможных масел и кремов и т.д. Гальванический метод нанесения металлов на металлическую поверхность, вакуумная металлизация пластмассовых изделий являются одним из ярких

примеров нанотехнологии, которая на протяжении длительного периода успешно используется в промышленности.

Различают композитные наноматериалы, состоящие из несвязанных нано – или субмикроразмерных частиц в виде нанопорошка для формирования тонкослойных покрытий, а также объемные нанокомпозиты – конструкционные изделия, включающие в свой состав наночастицы диспергированные в твердой полимерной матрице [10, 13-17].

Проблема заключается в том, что научная база по созданию и исследованию наполненных полимерных композитов изучена довольно подробно, а принципы подхода к интерпретации обнаруженных закономерностей при переходе от микро- на наноуровень практически не претерпели серьезных изменений. Возможно, это связано с тем, что независимо от размера частиц наполнителя, механизм влияния этого фактора на процесс формирования надмолекулярной организации в полимерной матрице остается практически неизменным. Разница проявляется в основном в процессе формирования мелкосферолитной структуры, которая существенным образом сказывается на улучшении прочностных характеристик.

Понимая сложность и недостаточную изученность рассматриваемой проблемы, представлялось интересным более подробно остановиться на достижениях различных ученых в области получения, исследования и переработки нанокомпозитов.

С некоторых пор в литературе появилось ряд обзорных работ по наноструктурам в различных системах: металлических [18], углеродных [19], в полимерных материалах [20-25]. Перед тем, как приступить к анализу процесса формирования наноструктур в полимерных системах необходимо располагать достаточно полными данными

относительно особенностей их строения. Так, например, в результате комплексного изучения нанокомпозитов стали выкристаллизовываться два основных понятия в области нанохимии – «наночастица» и «нанореактор». Принципиальная особенность этих понятий проявляется в том, что наночастица характеризуется микроразмерами, а нанореактор характеризует лишь функциональные особенности наночастицы, т.е. реактор предназначен для осуществления химических реакций в ограниченном объёме, размер которого не превышает 100 нм [26].

В сравнении с природными материалами полимеры отличаются многообразием надмолекулярной структуры и соответственно различным характером взаимодействия между ними. Следует особо отметить, что свойства полимеров в значительной степени зависят от строения макроцепей, проявляя тем самым свои индивидуальные особенности, через сформированные ими надмолекулярные образования. Надмолекулярная структура полимеров, сформированная из наночастиц на гетерогенных центрах кристаллизации, как правило, представляют собой кристаллиты размером 10-20 нм [20].

На протяжении долгого времени наука о структуре полимеров по сути своей основывалась на понятии «естественной наноструктурной системы». Таким образом, рассматривая полимеры, как естественный нанообъект, представлялось интересным определить возможные пути использования наноструктур полимеров для направленного изменения их свойств. При этом, возникала необходимость получения нанореакторных структур с учетом условий их формирования. Несмотря на то, что нанохимия, как наука сформировалась сравнительно недавно уже можно сделать

следующие заключения. Во-первых, формирование молекулярной структуры полимеров в самый начальный период происходит на стадии синтеза полимеров по ионно-координационному механизму на комплексных катализаторах. В этом случае, морфология, состав и структурные особенности макроцепи формируется за счет типа используемой каталитической системы. Во-вторых, процесс формирования надмолекулярной структуры полимеров окончательно формируется в процессе их переработки и получения конструкционного изделия. Каждый метод переработки – экструзия или литье под давлением, вакуум-пневмоформование, вносит свои коррективы в процесс формирования наноструктуры в полимерах, который в конечном итоге и предопределяет их основные эксплуатационные характеристики [19, 20].

В работах [26-28] дано объяснение активности наноразмерных систем. Предложены способы оценки активности наноструктур и наноразмерных интервалов их эффективности в зависимости от размера и формы [29]. Приведено обоснование использования параметров активности наноструктур, полученных при квантово-химическом моделировании процессов их формирования в нанореакторах полимерных матриц. Рассмотрены экспериментальные подходы регулирования процессов в нанореакторах, а также вопросы модификации с помощью наноструктур композиций и активных сред.

В работе [30] предложена количественная скейлинговая модель для предсказания степени усиления нанокompозитов полимер/углеродные нанотрубки. Специфической особенностью этой модели является использование радиуса кольцеобразных структур, формируемых нанотрубками в полимерной матрице для определения фактора приведения.

При расчете степени усиления нанокомпозитов, предложенная модель не учитывает модуль упругости нанонаполнителя. Исследование механизма усиления полимерных нанокомпозитов на основе фенилона, наполненных углеродными нанотрубками позволяют сделать три основных вывода. Во-первых, степень усиления полимеров углеродными нанотрубками (неагрегированными) сравнима с соответствующим параметром для эсфолиированных слоевых силикатов (органоглин). Во-вторых, влияние на степень усиления молекулярных характеристик полимера, а именно, статистической гибкости цепи, гораздо сильнее, чем предполагалось ранее. И, в-третьих, основным фактором, определяющим усиление композитов, являются межфазные явления, т.е. формирование межфазных областей [31].

Часто наполнитель вводится в полимер с целью увеличения жесткости последнего. Одним из наиболее сильно влияющих факторов на степень усиления нанокомпозитов является агрегация частиц исходного нанонаполнителя [32-34]. Реализация этого фактора для рассматриваемых классов нанокомпозитов имеет различный характер. Так, для дисперсно-наполненных нанокомпозитов сферические исходные наночастицы формируют такие же по форме агрегаты с большим диаметром. Для нанокомпозитов полимер/органоглина наблюдается формирование пачек (тактоидов) пластин слоевого силиката [35-39]. В этом отношении углеродные нанотрубки (нановолокна) имеют две специфические особенности. Во-первых, они изначально получают в форме пучков перепутанных нанотрубок, диспергирование которых достаточно затруднительно. Во-вторых, углеродные нанотрубки обладают очень высокой продольной жесткостью (высоким модулем упругости) и очень низкой поперечной. Это свойство определяет

искажение (отклонение от прямолинейности) геометрии исходных нанотрубок, а именно, их свертывание в кольцеобразные структуры [30, 32]. В то же время формирование агрегатов указанных выше пучков нанотрубок маловероятно, особенно при их малых концентрациях, используемых в настоящее время для получения полимерных нанокомпозитов.

Технология получения полимерных нанокомпозитов не стоит на месте, ее развитие направлено на упрощение и удешевление способов получения композиционных материалов, содержащих в своем составе наночастицы [40]. Углеродные нанотрубки представляют собой полые цилиндрические структуры диаметром от десятых до нескольких десятков нм и длиной от одного до нескольких сотен микрометров, образованные атомами углерода и представляющие собой свернутую в цилиндр графеновую плоскость [41]. Несмотря на то, что углеродные нанотрубки являются идеальным армирующим материалом для полимеров их практическое использование на уровне промышленного производства еще не реализовано в достаточной мере. Одной из главных причин является отсутствие совершенной технологии равномерного диспергирования нанотрубок в термопластичной матрице. Безусловно, совершенство технологии смешения нанокомпозитов может быть достигнуто путем использования различных модифицирующих добавок, которые предотвращали бы возможность образования агломератов нанотрубок [40, 42-46]. Потенциал использования углеродных нанотрубок в качестве составного армирующего наполнителя в основном зависит от двух факторов: эффективного распределения нанотрубок в полимерной матрице и уровня взаимодействия наполнитель-полимер. В ходе проводимых исследований

было установлено, что зависимость прочностных показателей от содержания нанотрубок в полипропилене (ПП) носит экстремальный характер. При введении 0.1% масс. углеродных нанотрубок в ПП наблюдается значительное увеличение прочности при изгибе и возрастание ударной прочности на 40%. При этом авторы падение прочности образцов, содержащих свыше 0.1% масс. углеродных нанотрубок, связывали с ограничением подвижности макроцепей полимера на высокоразвитой поверхности наполнителя. При введении микроталька в ПП, наоборот, наблюдается повышение прочности при разрыве и уменьшение прочности при изгибе и ударной прочности по сравнению с исходным ПП, что отличает его от углеродных нанотрубок (УНТ) и углеродных нановолокон (УНВ). Оптимальное содержание микроталька в композиции с ПП составляет 5% масс. Характерно, что в процессе исследования реологических характеристик нанокомпозитов, содержащих 1% масс. УНВ и 0.1% масс. УНТ, было установлено увеличение скорости течения этих образцов. Авторы объясняют это обстоятельство тем, что УНВ и УНТ в расплаве выполняют своеобразную функцию структурообразователей [40]. А также в работе [47] показано, что при введении углеродных нанотрубок размером 10-50 нм в ПП кристалличность, разрушающее напряжение, модуль упругости при растяжении и микротвердость полученных композитов значительно изменяются в зависимости от количества и размера углеродных нанотрубок. Увеличение кристалличности было продемонстрировано как методом рентгенфазового анализа, так и методом дифференциально сканирующей калориметрии. Увеличение термостабильности полимерной матрицы происходит с увеличением размера и количества углеродных нанотрубок. При исследовании композитов на основе ПП с

различными наполнителями на основе углерода (графитовые нанопластины, УНВ, УНТ, технический углерод и графит) было выявлено, что могут наблюдаться синергетические эффекты для различных комбинаций наполнителей [48].

В работе [49] рассчитаны структурные параметры полимерных композиционных материалов на основе полиэтилена, содержащих от 0.5 %масс. до 50 %масс. нанокристаллического кремния (ncSi). Для ncSi характерно ряд уникальных оптических и электрофизических свойств, что делает его весьма перспективным наполнителем для использования в различных областях техники и технологии. Полимерные материалы на основе ncSi характеризуются новыми и полезными свойствами, позволяющими их использовать в качестве солнцезащитных пленок и покрытий, фотолуминесцирующих и электролюминесцирующих композитов, светостойких красителей. В связи с чем, первостепенное значение приобретает определение закономерностей влияния состава полимерного композиционного материала на его расчетные структурные параметры и свойства [49-53].

Методом гетерофазной полимеризации стирола синтезированы композиционные полимерные микросферы с наночастицами оксида цинка на поверхности. Гетерофазная полимеризация является одним из наиболее эффективных методов введения (иммобилизации) твердых частиц в субмикронные частицы [54-60]. Таким способом иммобилизовывали в полимерную матрицу глину, известняк, окись алюминия, диоксид кремния, сажу и магнитные материалы [61]. Неорганические частицы использовали в качестве зародышей для формирования полимерных частиц. Цель работы заключалась в получении методом гетерофазной полимеризации полимерных микросфер с наночастицами оксида цинка на их поверхности. Актуальность работы

связана с необходимостью расширения методов синтеза полимерных материалов, содержащих неорганические наночастицы различной морфологии. Наночастицы оксида цинка получали методом химической конденсации, т.е. щелочным гидролизом соли цинка в спирте. При этом установлено, что размер и форма наночастиц оксида цинка зависит от типа используемого растворителя. Изучены кинетические закономерности полимеризации стирола в присутствии наночастиц оксида цинка. Показано, что полимерные микросферы имеют структуру "ядро (полистирол) – оболочка (наночастицы ZnO)" и обладают антибактериальной активностью [56, 57]. В результате иммобилизации в полимерные микросферы неорганических наночастиц представляется возможным: защитить неорганический материал полимерной оболочкой (магнетит, кремнезем); создать маркеры, в качестве которых может выступать неорганический материал, содержащийся на поверхности или в объеме частицы-носителя (магнетит); создать новые фотоинициаторы; повысить агрегативную устойчивость дисперсий пигментов; увеличить механические свойства материалов (кремнезем); уменьшить газопроницаемость материала за счет упрочненных полимерных пленок (глина) [55-58]. Иммобилизацию наполнителей в полимерные микросферы часто проводят в процессе гетерофазной полимеризации мономеров, при этом неорганические частицы используются в качестве затравочных при формировании полимерных сфер [59-61]. Методом динамического светорассеяния было установлено, что средний диаметр полимерных микросфер, содержащих наночастицы оксида цинка, составил 65 нм. Авторы полагают, что процесс формирования полимерных микросфер с иммобилизованными в них наночастицами оксида цинка протекает в несколько этапов. На первом этапе

формируется устойчивая дисперсия наночастиц оксида цинка в углеводороде. Второй этап предполагает обеспечение устойчивости микрокапель мономера, содержащих наночастицы и увеличение поверхностно-активных свойств для их локализации в поверхностном слое полимерных частиц. Третий этап заключается в проведении полимеризации с использованием в качестве инициатора персульфата калия [56].

В работе [62] показана зависимость объемной доли межфазного слоя в дисперсно-наполненной полимерной композиции от дозировки наполнителя, размера его частиц и плотности их упаковки. Найдено влияние дозировки и плотности упаковки частиц наполнителя на содержание межфазного полимерного слоя. В качестве параметров дисперсной структуры, как правило, рассматривают форму и размер частиц, удельную поверхность, максимально плотное заполнение полимерной матрицы частицами и т.д. [63-67]. Отмечается, что одним из основных критериев, определяющих фазовую структуру и свойства композитов с дисперсными наполнителями, является наличие межфазного взаимодействия на границе полимер-наполнитель. Это способствует тому, что определенный объем полимерной матрицы, прилегающей непосредственно к границе раздела полимер-наполнитель, имеет структуру и свойства, отличающиеся от таковых в объеме. Таким образом, на поверхности частиц формируется межфазный слой (МФС) определенной толщины [67]. При разработке по установленным параметрам дисперсной структуры наполнителя и полимерной матрицы базовых составов новых полимерных композиций, можно в определенной степени прогнозировать оптимальные дозировки основных ингредиентов. Приведенные графические зависимости позволяют сделать вывод о

том, что при изучении морфологии межфазных слоев в полимерных композиционных материалах необходимо, чтобы изменение исследуемых свойств композиции от содержания наполнителя происходило симбадно изменению объемной доли МФС.

Было проведено сравнительное исследование молекулярной и надмолекулярной структуры, а также физико-механических свойств линейного полиэтилена, содержащего дисперсный кварцевый песок и наноразмерный пирогенный кремнезем при УФ-облучении композиционных материалов [68, 69]. В качестве добавок использовали кварцевый песок с размером частиц 1-7 мкм около сферической формы, удельной поверхностью 3-7 м²/г и пирогенный кремнезем «Асил 300» с удельной поверхностью 329 м²/г, размером частиц 20-40 нм. Добавки в полиэтилен (ПЭ) вводились в количестве 0.1-3.0 об.%. Показано, что химическое взаимодействие макромолекул ПЭ с введенными в процессе термомеханического и фотохимического взаимодействий добавками, в значительной мере зависит от природы поверхности их частиц. Наибольшая активность проявляется в случае наноразмерного диоксида кремния. При этом, в процессе охлаждения расплава структурообразование ПЭ и кристаллизация макромолекул в начальный момент протекает на поверхности частиц неорганической природы, химически связанных с полимерной матрицей. Ранее такое предположение было подтверждено на примере ПЭ и высокодисперсного TiO₂ [70].

Изучены возможности использования наноразмерных наполнителей для повышения физико-механических свойств пенопластов на основе кремнийорганических связующих. Показана целесообразность использования УНТ в неболь-

ших количествах (0.05-0.2% масс.) для повышения максимальной прочности при сжатии и относительной деформации сжатия при максимальной нагрузке [71]. В этой работе изучена возможность повышения физико-механических свойств пенопластов на основе термостойких и негорючих кремнийорганических полимеров путем введения наноразмерных наполнителей. В качестве наполнителей использовали УНТ, нанокремний, нанокарбид кремния и наноксид железа. Выбор наиболее изученных и применяемых УНТ обусловлен установленным эффектом одновременного повышения жесткости, прочности и пластичности модифицированных УНТ композитов (например, на основе эпоксидных олигомеров и фенилона [32]). Формирование плотноупакованных межфазных областей на поверхности нанотрубок и, как следствие, изменение молекулярных и структурных характеристик полимерной матрицы сопровождается увеличением ее упруго-деформационных свойств. Введение в состав кремнийорганических пенопластов на основе олигоорганосилоксанов таких нанонаполнителей, как УНТ, нанопорошки карбида кремния, кремния и оксида железа в незначительных количествах (до 0.5 % масс.) позволяет улучшить их физико-механические и эксплуатационные характеристики. Вместе с тем, следует отметить, что данный эффект улучшения свойств может быть индивидуален для каждой вводимой добавки и, видимо, не может быть спрогнозирован только, с учетом их средних размеров и удельной поверхности.

Авторами [72] представлены данные о влиянии обобщенных параметров, состава и структуры на свойства дисперсно-наполненных наноконпозиционных материалов (ДННКМ). Приведены характеристики различных нанонаполнителей и рассчитаны обобщенные параметры структуры

ДННКМ, которые определяют их технологические и эксплуатационные свойства, а также выбор эффективного метода их переработки в изделия. Показаны различия в построении дисперсно-наполненной структуры для дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов (ДНПКМ) и ДННКМ. Рассматриваются основные закономерности структурообразования в ДНПКМ с использованием наночастиц с позиций описания их структуры в обобщенных параметрах. Все расчетные параметры структуры приводятся для ДНПКМ при идеальном (равномерном) распределении наночастиц в полимерной матрице. Вопросы распределения и диспергирования наночастиц в высоковязких полимерных матрицах и растворах здесь не рассматриваются, так как это представляет самостоятельную технологическую проблему получения и переработки ДНПКМ. Для описания структуры ДНПКМ используются как основные, так и обобщенные параметры [71, 72]:

- основные параметры – k_c - коэффициент формы частиц, $d_{ср}$ - средний диаметр частиц, $S_{уд}$ - удельная поверхность частиц, Π - пористость частиц наполнителя, r - радиус пор, φ_m - максимальная доля наполнителя, φ_n - содержание наполнителя;
- обобщенные параметры – $a_{ср}$ - среднестатистическое распределение между частицами в ДНПКМ, φ_f - свободная доля наполнителя, θ - свободная полимерная часть, пошедшая на раздвижку частиц в ДНПКМ, B - недоступная полимерная часть между частицами при $\varphi_m = \varphi_n$.

Введение обобщенных параметров ДНПКМ позволило впервые на количественном уровне провести их классификацию по структурному принципу и разделить на

4 основные группы [15, 73]: низконаполненные, средненаполненные, высоконаполненные и сверхвысоконаполненные. Следует при этом отметить, что технологические и эксплуатационные свойства, а также выбор метода и режима переработки ДНПКМ в значительной степени зависит от различия в параметрах структуры групп в их составе. На примере таких нанонаполнителей, как диоксид кремния, оксида алюминия и белой сажи марки БС-50, приводятся достаточно полные сведения относительно параметров структуры ДНПКМ по их составу и сравнительные данные по их структурообразованию.

Таким образом, предлагаемые модели и методы расчета параметров дисперсно-наполненной структуры является общим подходом для описания структурообразования дисперсных систем и позволяет создавать составы дисперсно-наполненных и нанокompозитных полимерных материалов с требуемыми технологическими и эксплуатационными свойствами.

Сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ) относится к числу перспективных полимеров, отвечающий повышенным эксплуатационным требованиям и предназначенный для широкого применения практически во всех областях современной техники и технологии. СВМПЭ активно используется как самостоятельно, так и в составе композиций с другими разнообразными полимерами и наполнителями. Высокая молекулярная масса обеспечивает СВМПЭ хорошие физико-механические характеристики, морозостойкость, износостойкость, стойкость к агрессивным средам, низкий коэффициент трения [74]. Наряду с этим, композиционные материалы на основе СВМПЭ, содержащие наполнители и функциональные добавки, характеризуются значительно лучшими эксплуатационными

свойствами по сравнению с чистым полимером [75]. При этом следует особо отметить, что использование нанодисперсных наполнителей является сравнительно новым и весьма эффективным способом модифицирования структуры и свойств СВМПЭ, позволяющим получить материал с уникальным сочетанием физико-механических характеристик. Следует отметить, что адгезия на границе раздела полимер-неорганический наполнитель оказывает существенное влияние на возможность равномерного диспергирования наполнителя в матрице полимера [76, 77]. Для улучшения адгезии в системе полимер-наполнитель большое внимание уделялось модификации поверхности частиц аэросила алкилоксисилильными группами в парах соответствующего спирта методом молекулярного наслаивания.

Принимая во внимание специфические особенности переработки СВМПЭ, согласно которой при его плавлении переход кристаллической фазы в вязкотекучее осуществляется через область высокоэластического состояния, формирование образцов композиционного полимерного материала проводилось методом термопрессования при температуре 180°C, давлении в прессформе 10 МПа и времени выдержки 20 минут. Это объясняется тем, что ПЭ с молекулярной массой свыше 1000000 практически не экструдруется и сдвиговое течение переходит в пристенное скольжение упругого расплава. К наиболее распространенным методам переработки СВМПЭ в изделия следует отнести горячее прессование, холодное прессование с последующим спеканием, плунжерную экструзию, а также напыление в электрическом поле или газопламенное напыление [74].

Традиционное оборудование для смешения полимеров с наполнителями в расплаве также не подходит в случае СВМПЭ, поэтому обычно применяют сухое смешение

порошка полимера с порошкообразными наполнителями и модификаторами. Часто для смешения СВМПЭ с модификаторами успешно применяются скоростные лопастные смесители, в которых используется принцип перевода сыпучего материала в псевдоожиженное состояние. В частности, такой способ смешения был успешно применен для получения огнестойкой композиции на основе СВМПЭ [78]. Однако подходы, ставшие уже традиционными для смешения обычных полимеров с макро-, микро- и наноразмерными наполнителями и модификаторами не могут быть в полной мере применены для СВМПЭ. Связано это, прежде всего, с трудностью равномерного диспергирования наночастиц в вязком полимерном объеме, вследствие их сильной тенденции к агрегации. С целью увеличения сродства наночастиц к полимерной матрице и разрушения образующихся агрегатов представлялось интересным смешение наноразмерного порошка с полимерным порошком проводить в шаровой мельнице [79]. Вследствие разрушения агломератов нанонаполнителя, увеличения эффективной поверхности полимерных частиц и изменения надмолекулярной организации СВМПЭ без разрыва внутримолекулярных связей происходит механоактивация полимерной матрицы, повышение его структурной активности и обеспечение равномерного диспергирования частиц в объеме полимера. Вместе с тем, равномерность распределения частиц нанонаполнителя в полимерной матрице позволяет максимально использовать потенциал межфазных взаимодействий полимер-наполнитель, способствующий повышению физико-химических и эксплуатационных характеристик материалов при более низких концентрациях частиц нанонаполнителя. Модули упругости материала при наполнении модифицированным аэросилом возрастают до

степени наполнения около 10%, после чего наблюдается резкое снижение. Полученные данные открывают новые возможности получения композиционных материалов на основе СВМПЭ, содержащих различные неорганические нанодисперсные наполнители [78, 80].

Линейные аморфные полимеры рассматриваются как естественные нанокомпозиты в рамках кластерной модели структуры аморфного состояния полимеров [81]. Обнаружено, что между нанокластерами и рыхлоупакованной матрицей отсутствует адгезия, но существует сильное трение [82, 83]. Этот эффект предполагает достаточно слабое усиление указанных полимеров нанокластерами. Стало уже очевидным, что полимерные системы в силу особенностей своего строения всегда являются наноструктурными системами [20, 84-87]. При этом интерпретацию данного факта авторы трактуют по разному. Так, например, использованная авторами [88] кластерная модель структуры аморфного состояния полимеров предполагает, что указанная структура состоит из областей локального порядка (кластеров), погруженных в рыхлоупакованную матрицу. Последнее обстоятельство позволяет рассматривать эту структуру, как матрицу «естественного» нанокомпозита, а кластеры – как нанонаполнитель. Поэтому, на примере таких аморфных стеклообразных полимеров, как поликарбонат и полиарилат целью работы являлось исследование механизма упрочнения модуля упругости (E_n) по мере роста относительной доли нанокластеров ($\phi_{кл}$) [81]. Был использован поликарбонат (ПК) на основе бисфенола-А, полиарилат (ПАр) на основе смеси изо- и терефталевой кислот. При рассмотрении аморфных стеклообразных полимеров, как естественных нанокомпозитов было установлено, что в исследуемом интервале температур отсутствовала адгезия между

нанокластерами и рыхлоупакованной матрицей ПК и ПАр. Вместе с тем наблюдается большой коэффициент трения между ними. Повышение степени усиления по мере роста относительного содержания нанокластеров обеспечивается сильным трением между указанными компонентами структуры естественных нанокомпозитов. Есть основание полагать, что реальный способ повышения модуля упругости в этих полимерах может быть связан только с совершенной адгезией, существующей между их структурными компонентами [81].

В полимерном трибологическом материаловедении проблема размерности частиц наполнителя всегда занимает одно из центральных мест. По мере совершенствования техники и усложнения задач, которые возникают обычно перед материалами при создании композиционных полимерных материалов, возникала одна и та же проблема, связанная с оптимизацией размерности частиц наполнителя. Все в большей степени тенденция была направлена на использование наполнителей, отличающихся ультрадисперсными размерами. В связи с этим, за последние годы в полимерной трибологии все больше внимания стало уделяться использованию наноразмерных наполнителей [89-93]. В связи с перспективными возможностями использования нанонаполнителей для получения высококачественных конструкционных изделий нанотрибологическое материаловедение решало в основном специфические задачи, открывая и развивая тем самым новые пути и методологические подходы.

Исходя из химической природы нанонаполнителей, используют «естественную» их систематизацию [94-96]. Согласно этому, классификация нанонаполнителей подразделяется на – металлодержащие, керамические, углеродные

и наноглины. Характерно, что в биомедицинской трибологии получение нанонаполненных композитов связано с дополнительными сложностями. Объясняется это с тем, что введение в состав полимерной матрицы твердых частиц с размером менее 30 нм таит в себе большую опасность для здоровья человека, так как они могут проникать через стенки клетки. Создававшаяся ситуация требовала изыскания особых и контролируемых подходов для создания наноразмерных материалов, используемых в медицине, в особенности для получения на их основе эндопротезов для суставов [89]. Основа данного направления была заложена ранее в работе [97], где рассматривались вопросы систематизации нанонаполнителей полимерных композитов. Одним из интересных и малоизученных направлений полимерной нанотрибологии является формирование на поверхности трения дискретного контакта. При фрикционном взаимодействии дискретный контакт представляет собой чередование на поверхности одного из контактирующих тел участков с резко отличающимися физико-механическими свойствами. Дискретный контакт возможен в том случае, когда трущаяся поверхность представляет собой поле с непрерывно чередующимися участками с резко отличными свойствами. Это возможно только при высоких концентрациях нанонаполнителя, которое приводит не только к формированию дискретного контакта, но и способствует снижению основных физико-механических характеристик материала. Последнее обстоятельство создает довольно сложную проблему для получения износостойких нанокомпозиционных материалов, особенно при создании биосовместимых антифрикционных материалов [98].

Решение этой проблемы стало возможным благодаря использованию метода получения «нанопористого сверхвысокомолекулярного полиэтилена» с применением сверхкритического диоксида углерода (scCO_2) [99-101]. Получение модифицированного СВМПЭ с улучшенными смазывающими свойствами, в основном за счет формирования при его трении дискретной микропористой поверхности, постепенно при передеформировании превращалась в сплошную поверхность пленку.

Введение в состав СВМПЭ (scCO_2) незначительных количеств наноразмерного Ag либо дисперсного гидрооксиапатита стабилизирует дискретный контакт. Влияние такого "твердого" стабилизатора сказывается на существенном улучшении антифрикционных свойств наноматериала, причем по эффективности действия наносеребро значительно превосходит гидрооксиапатита [100].

Одним из перспективных направлений в области создания новых химико-фармацевтических препаратов является разработка лекарственных форм биоразлагаемых полимерных пленок, содержащих наночастицы серебра [102, 103]. Такие пленки, как правило, обладают пролонгированными лечебными и бактерицидными свойствами [104]. При этом, синтез стабильных наночастиц серебра заданной формы и синтеза размера, длительное время сохраняющих высокую химическую и биологическую активность, является одной из важнейших проблем. Были синтезированы наночастицы серебра, стабилизированные в растворе натрий-карбоксиметилцеллюлозы со степенью замещения 0.85 и степенью полимеризации 600 [105]. Изучены структура, физико-химические, механические свойства и микробицидная активность пленок, полученных из раствора

натрий-карбоксиметилцеллюлозы, содержащих наночастицы серебра. Методами просвечивающей электронной микроскопии, атомно-силовой микроскопии и УФ-спектроскопии, определены форма, количество и размеры наночастиц серебра, присутствующие в пленках натрий-карбоксиметилцеллюлозы. Установлено, что с возрастанием концентрации нитрата серебра в растворах натрий-карбоксиметилцеллюлозы, а также в пленках в процессе фотооблучения изменяются размер и форма наночастиц серебра. Форма, размер и количество наночастиц серебра определяют их биологическую активность. Показано, что с увеличением количества наночастиц серебра с размером 5-25 нм способствует повышению микробицидной активности пленок карбоксиметилцеллюлозы [105].

Исследованы механические и термомеханические свойства пленок металлосодержащих эпоксидных композиций на основе наночастиц серебра, синтезированного *in situ* [106]. Установлена немонотонная зависимость механических свойств от концентрации прекурсора-миристата серебра. Впервые обнаружено увеличение прочности при разрыве и модуля упругости в 1.8-1.5 раз по сравнению с немодифицированной матрицей при малой концентрации прекурсора наночастиц (порядка 0.1 % масс.). Методами дифференциально сканирующей калориметрии и термомеханики показано незначительное снижение температуры стеклования модифицированной эпоксидной матрицы на 5-6°C с повышением концентрации прекурсора до 0.5 % масс., свидетельствующее о ее слабой пластификации. На основании данных спектроскопии в области поверхностного плазменного резонанса наночастиц серебра (420-425 нм) и данных сканирующей электронной микроскопии сделан вывод о том, что упрочнение эпоксидного нанокompозита *in situ* на

основе эпоксидной смолы ЭД-20, триэтанолamina и миристата серебра достигается за счет формирования в процессе отверждения наночастиц, которые по размеру менее 20 нм и характеризуются узким распределением по размеру.

Нанокomпозиты серебро/полипропилен, содержащие наночастицы серебра размером менее 10 нм, были получены с использованием нового метода синтеза. Исследования этих нанокomпозитных пленок показали, что эти пленки обладают не только улучшенной термостойкостью, но и повышенными механическими свойствами по сравнению с чистой пленкой полипропилена [107].

Нанокomпозитные материалы, наполненные наночастицами меди и серебра, отличаются хорошей электропроводностью. Такие нанокomпозиты используются в аэрокосмических конструкциях в качестве как покрытия [108, 109]. Наилучшие результаты получены с наночастицами, смешанными с проводящим полимерным связующим материалом, с максимальным удельным сопротивлением $4.2 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{см}^{-2}$. При этом полученное значение проводимости соответствует требованиям аэрокосмических материалов, таких как экранирование от электромагнитных помех и молниезащита [108].

Исследованы электретные свойства короноэлектролитов на основе политетрафторэтилена (ПТФЭ), которые были подвергнуты ориентационной вытяжке в адсорбционно-активной среде (ААС) [109]. Показано, что ориентационная вытяжка в ААС приводит к образованию на поверхности пленки крейзов наноразмерного уровня. Эти образования могут выступать в роли энергетически глубоких центров захвата в полимерах. Большое значение при зарядке полимерных пленок коронным разрядом имеет их поверхностное

состояние. В неполярных полимерных пленках стабильность электретного состояния определяется локализованными состояниями центров захвата, т.е. концентрацией энергетически активных ловушек на поверхности и объеме. При этом, в композитных и структурированных материалах поверхностные ловушки иногда оказываются более глубокими, чем объемные [110-112]. Ориентационная вытяжка пленок толщиной 20 мкм проводилась в среде 30% раствора изопропанол-вода при различных временах экспозиции и постоянной нагрузке, равной 7.5 МПа. Структура и электретные свойства коронированных образцов ПТФЭ до и после вытяжки оценивалась методом атомно-силовой микроскопии (АСМ). Сопоставляя данные АСМ, было установлено, что поверхность пленок, ориентированных в течение 4 часов, имеет воронкообразную структуру с глубиной 90 нм, а пленки, подвергнутые длительной вытяжке (24 час), имеют относительно более глубокие (120 нм) поры в виде «канавок». При этом, поверхность исходной пленки имеет относительно гладкую поверхность с глубиной 40 нм.

Таким образом, пористая наноструктура на поверхности ПТФЭ формируется по механизму образования крейзов, что приводит к увеличению эффективной поверхности и к росту концентрации поверхностных ловушек для электретных зарядов. Последнее обстоятельство, собственно, и способствует улучшению его электретных свойств в результате повышения локализованных состояний центров захвата в приповерхностном слое полимера [110]. Введение наноразмерных частиц в полимерную матрицу приводит к улучшению электрических и механических свойств полученных нанокомпозитов. Также было установлено, что прочность этих нанокомпозитных материалов против трения и

разрушения возрастает с увеличением количества наполнителей [113]. Так, например, наблюдалось монотонное увеличение износостойкости нанокompозита на основе ПТФЭ и частиц оксида алюминия размером 40 нм [114]. Наилучшие результаты, полученные при определении износостойкости нанокompозитов на основе ПТФЭ и наночастиц ZnO наблюдались у нанокompозита содержащего 15 об.% наполнителя [115].

Рассматриваются результаты исследования влияния концентрации наночастиц и графтсополимера (модификатора) на основные физико-механические характеристики стирольных пластиков [116-120]. Определены предельные концентрации наночастиц, при которой достигаются максимальные прочностные свойства. Дается интерпретация механизму разрушения наполненных полимерных композитов.

Известно, что при производстве конструкционных изделий к числу широко используемых пластмасс можно отнести такие стирольные пластики, как полистирол (ПС), ударопрочный полистирол (УПС), а также, акрилонитрил-бутадиен-стирольный сополимер (АБС), промышленное производство которых с каждым годом растет. Однако, существующие свойства промышленных образцов стирольных пластиков оказываются не всегда достаточными для удовлетворения возросших эксплуатационных требований. Поэтому, предпринимаются меры по улучшению свойств стирольных полимеров путем введения в их состав различных модификаторов - пластификаторов, стабилизаторов, наполнителей и т.д. Весьма ограничены исследования по получению наполненных композитов стирольных полимеров, в особенности с использованием наночастиц. Часто это объясняется относительной хрупкостью исходных

стирольных полимеров. Полимерные нанокомпозиты характеризуются изотропией свойств, оптимум которого достигается при степени наполнения, достаточной для обеспечения адсорбции всего объема связующего на поверхности частиц наполнителя [115, 119, 121-123].

С целью улучшения свойств промышленных образцов УПС и АБС в качестве модификаторов использовали наночастицы на основе смеси оксидов меди ($\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$) полученные по методике [124], а также, синтезированный графтсополимер (ГС), представляющий собой графткаучуки - привитой сополимер атактического полипропилена (ПП) с привитыми звеньями стирола - поли(пропилен-пр-стирол), привитой сополимер атактического полипропилена с привитыми звеньями стирола с акрилонитрилом (САН) – поли (пропилен-пр-САН).

Принимая во внимание, что информативным методом исследования стеклообразных полимерных композитов является термомеханический метод анализа их деформационных характеристик были определены температурные области перехода аморфных полимеров из стеклообразного в высокоэластическое состояние и далее в вязко-текучее. Было установлено, что введение наночастиц $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$ приводит к заметному увеличению температуры их стеклования. Так, например, при 20 %масс. содержании нанонаполнителя в составе ПС, УПС и АБС температура стеклования повышается на 18-23°C. Температура стеклования не является термодинамической точкой, и она связана в основном с началом проявления подвижности макроцепей. Полученные результаты можно интерпретировать тем, что взаимодействие макромолекул и глобулярной надмолекулярной структуры с поверхностью наночастиц приводит к образованию дополнительной структурной сетки. Последнее

обстоятельство, собственно, и доказывает снижение подвижности полимерных макроцепей на поверхности частиц наполнителя. Введение высокодисперсных наполнителей (наночастиц) в аморфный и стеклообразный полимер приводит к тиксотропному структурированию: частицы наполнителя, связанные друг с другом через прослойки чистого полимера, образуют цепочки и сетки, усиливающие материал [125]. Ориентационные явления вблизи поверхности частиц способствуют усилению межмолекулярных взаимодействий и ведут к изменению термомеханических свойств полимера. В результате этого взаимодействия макромолекул с поверхностью наполнителя происходит затруднение их конформационной подвижности и как следствие повышение температуры размягчения и текучести полистирола [50, 119, 126, 127].

Рассмотрено влияние концентрации наночастиц и модификатора (графтсополимера) на комплекс свойств промышленных образцов УПС и АБС-сополимера в зависимости от технологических параметров переработки [128]. Установлено влияние температурного режима, давления литья, времени выдержки под давлением, температуры прессформы на прочностные свойства и объемную усадку наполненных наночастицами $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$ полимерных композиций. С повышением давления и температуры литья намечается общая тенденция к увеличению всех прочностных показателей образцов на основе УПС. Наибольшие значения прочностных показателей установлены в тех образцах, которые были получены под давлением литья 150 МПа и при более высокой температуре переработки. Это объясняется тем, что, во-первых, с повышением давления литья увеличивается скорость заполнения прессформы и, во-вторых, при более высоких значениях температурного

режима улучшается текучесть расплава. В совокупности все эти факторы одновременно способствуют более быстрому и полному заполнению прессформы и уплотнению материала. Согласно полученным экспериментальным данным с увеличением температуры и давления литья прочностные свойства возрастают на 9-12%. В то же время, с повышением температуры прессформы и времени выдержки под давлением наблюдается закономерное снижение объемной усадки практически в 10 раз. Влияние вышеуказанных технологических параметров литья выражается в некотором изменении значений прочностных характеристик наполненных композиций. Так, например, с увеличением температуры прессформы от 298 до 348 К и времени выдержки под давлением от 5 до 30 сек. разрушающее напряжение, прочность на изгиб и ударная прочность возрастают на 9.0, 9.0 и 3.0% соответственно.

При исследовании влияния технологических параметров литья под давлением на основные эксплуатационные свойства наполненных композиционных материалов на основе АБС, модифицированного 10% масс. наночастицами $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$ было найдено, что с увеличением температуры прессформы и времени выдержки под давлением наблюдается повышение разрушающего напряжения, прочности на изгиб и ударной прочности соответственно на 5.0, 5.0 и 3.0%.

1.2. Получение полимерных нанокомпозитов методом механо химического синтеза

Принципы создания полимерных композиционных материалов базируются в основном на проведении исследований на стыке таких наук, как физико-химия, механо-химия и физико-механика полимерных композитов.

Структура полимерных композиционных материалов и его физико-механические свойства в значительной степени определяются такими технологическими параметрами процесса экструзии, как температура, время нахождения полимера в материальном цилиндре, интенсивностью перемешивания [129-140]. В то же время, использование различных компатибилизаторов, структурообразователей, пластификаторов и других ингредиентов в значительной мере способствует улучшению перерабатываемости и смешиваемости полимерных компонентов в смеси. В совокупности все эти факторы играют доминирующую роль в процессе получения высококачественных полимерных материалов. Многочисленные исследования проводимые в этой области показали, что свойства полимерных композиций в большей степени находятся в зависимости от условий смешения и технологического режима переработки, нежели от свойств отдельных компонентов смеси [141-143].

В результате совершенствования конструкции и технологических возможностей оборудования по переработке пластмасс появился значительный прогресс в направлении получения и переработки полимерных композиционных материалов в различные виды конструкционных изделий [144]. Значительный прогресс внесла двухшнековая конструкция экструдера, которая обеспечивала высокий уровень смешения, диспергирования компонентов полимерной смеси и качества выпускаемых изделий на их основе [143, 145-147]. Именно такая конструкция шнека позволяет объединить процессы смешения и диспергирования компонентов полимерного материала с выпуском изделий по единой однократной технологической схеме, именуемой в дальнейшем, как монотрем технология [148].

Долгое время процессы компаундирования, смешения и переработки полимерных композиционных материалов рассматривались, как независимые стадии одного технологического цикла. Такой подход был приемлем в основном для переработки полимерных композиций в процессе литья под давлением, вакуум-пневмо-формования, прессования и т.д. Но, когда полученные полимерные композиции предполагается использовать в таком непрерывном процессе, как экструзия, то тогда возникает вполне оправданное решение по применению монотрем технологии. В этом случае представляется возможным упростить не только сам технологический процесс получения экструзионных изделий, но и существенно повлиять на снижение энергетических и других производственных затрат.

Монотрем технология позволяет в более широком аспекте использовать технологические возможности полимерных композиционных материалов для составления полимер-полимерных композиций, наполненных полимерных композиций или введением в их состав небольших количеств модифицирующих добавок: структурообразователей, пластификаторов, стабилизаторов, агентов смазки и т.д.

Другим немаловажным аспектом является возможность получения не только механических смесей в процессе физического перемешивания, но и новых типов полимеров в результате механо-химического синтеза [149]. Смешение полимерных смесей в материальном цилиндре экструдера может происходить не только в результате физического перемешивания компонентов смеси. Нельзя исключать возможность протекания различных вариантов химических реакций между компонентами смеси: деструкция, структурирование, окисление, сшивка макроцепей полимерных

смесей [150-153]. Кроме того, возможно появление координационного взаимодействия между ионами неорганического наполнителя и функциональными группами макроцепи полимера.

Деструкция полимеров происходит в процессе единовременного воздействия температуры и сдвиговых усилий, возникающих между шнеком и материальным цилиндром [154]. Деструкция сопровождается образованием макрорадикалов, которые в процессе термомеханического воздействия проявляют высокую активность и легко структурируют с образованием сшитых структур, имеющих различную комбинацию пространственной структуры молекулярного дизайна. В этом случае происходит также существенное изменение молекулярно-массового распределения в составе смешиваемых гомополимеров. Вышерассмотренный способ механо-химического синтеза является следствием только термо-механического воздействия на процессы, протекающего между шнеком и материальным цилиндром перерабатывающего оборудования [155].

Наиболее эффективными и распространенными способами механо-химического синтеза в процессе переработки являются - сшивание между макроцепями разнородных полимеров с использованием сшивающих агентов, протекание химических реакций между различными функциональными группами смешиваемых компонентов смеси, а также, модификация полимерных компонентов смеси реакционноспособными мономерами и малыми добавками. Каждый из этих методов модификации имеет свои преимущества и недостатки. Так, например, введение сшивающего компонента весьма эффективно при смешении плохо совместимых полимерных смесей [156]. В этом случае образование химических С-С связей между разнородными полимерами

способствует формированию нового класса полимеров – вынужденно-совместимых полимеров, структуру которых с некоторым приближением можно сравнить с взаимопроницающими сетками [157].

Поэтому, совершенно очевидно, что механо-химический синтез полимерных композиций следует рассматривать, как реакцию экструзию или реакционное смешение разнородных полимеров. Есть основание полагать, что полимерная композиция, полученная в процессе механо-химического синтеза, позволяет на базе смешиваемых полимерных смесей получить материалы, сочетающие в себе полезные свойства использованных компонентов. При этом процесс формирования полезных свойств композиционного материала зависит не только от состава и соотношения полимерных компонентов в смеси, но и от природы и размера дисперсной фазы, его перераспределения в дисперсной среде и характера межфазного взаимодействия [157-163].

Использование сшивающего агента – пероксида дикумила для одновременной сшивки макроцепей различных полимеров в расплаве, по сути дела, способствует формированию полимерных материалов с пространственно сшитой структурой [158, 164, 165]. В данном случае речь идет не только о различном сочетании полимерных компонентов в смесях, но и о разновидностях «макромолекулярного дизайна» пространственно сшитых структур, образовавшихся в композиционном материале в процессе механо-химического синтеза.

Использование специальных добавок – компатибилизаторов и структурообразователей позволяет существенно повлиять на улучшение технологической совместимости полимерных композиций, а соответственно их свойств [165-179]. Поэтому, при реакционном смешении расширяется

возможность регулирования параметров фазовой структуры многокомпонентных полимерных материалов. При этом, реакционное смешение открывает более широкие возможности модификации структуры и свойств полимерных композиций, в результате которого существенно расширяются области их практического применения.

Подытоживая научные достижения, полученные различными авторами в области получения и исследования наполненных полимерных нанокомпозитов можно предположить, что индустрия пластмасс будет испытывать постоянную потребность в совершенствовании технологии их производства и потребления. Многочисленные исследования, проводимые учеными и специалистами в этой области, еще раз подтверждают не до конца раскрытые потенциальные возможности целенаправленного улучшения качества полимерных нанокомпозитных материалов. Объясняется это тем, что для регулирования структуры, а соответственно ожидаемого улучшения эксплуатационных характеристик полимерных материалов мы должны, прежде всего, уметь правильно сформулировать цели и задачи проводимых исследований. Уместно отметить, что наночастицы не следует рассматривать, как «панацею от всех бед» и поэтому к их практическому применению в составе полимерной матрицы следует подходить продуманно и с учетом конечной цели исследования. Если мы будем наблюдать улучшение в изменении одного или двух характеристик нанокомпозитов, то это в некоторых случаях может сопровождаться и с некоторым ухудшением других свойств. И это вовсе не недостаток, а закономерный ожидаемый процесс. Поэтому, при разработке стратегии исследования мы должны определиться, прежде всего, с выбором приоритетных свойств нанокомпозитов, осуществляя системный

подход для улучшения качественных характеристик. Следует принять к сведению и то обстоятельство, что научная база по разработке и исследованию новых полимер-матричных композитов находится на удовлетворительном уровне, а вот принципы планирования экспериментальных исследований и разработок при переходе от микроразмерных к наноразмерным частицам наполнителя еще не претерпели какие-либо фундаментальные изменения.

Сегодня в таких отраслях промышленности, как электронная, машиностроительная, радиотехническая, авиационная, автомобильная, медицинская, космическая и т.д. все больше ощущается острая потребность в использовании новых типов композитных материалов [180-184]. Стало уже очевидным, что будущее развитие человечества будет неразрывно связано с нанотехнологией и с применением высококачественных нанокompозитных конструкционных изделий.

1.3. Минеральные наполнители для полимерных нанокompозитов

В современном мире к различным материалам и получаемым из них изделиям постоянно повышаются требования по эксплуатационным свойствам, обеспечение которых возможно путем подбора сырьевых материалов и технологических параметров производства [185]. Одним из эффективных способов формирования необходимого комплекса свойств полимерных материалов является их наполнение. Наполнители вводят в полимеры с целью: создания новых полимерных материалов с комплексом ценных эксплуатационных свойств; улучшения технологических свойств и перерабатываемости наполненных полимеров; удешевления материалов; утилизации отходов и

решения экологических задач; расширения сырьевой базы и ассортимента наполнителей.

Наполнители - один из важнейших типов ингредиентов полимерных композиций, они очень сильно влияют на свойства, как исходных композиций, так и готовых изделий. В настоящее время существует большое количество веществ и материалов, применяемых в качестве наполнителей и позволяющих получать полимерные композиционные материалы с низкой усадкой и стабильностью формы изделий, высокими механическими свойствами и необходимым набором специальных свойств. Для расширения свойств наполнителей применяют их модификацию нанесением поверхностного модифицирующего слоя (аппретирование) или их глубокую пропитку модификаторами (импрегнирование или импрегнация). Также возможно одновременное использование нескольких наполнителей с получением гибридного наполнителя в составе одного полимерного композиционного материала [185].

Наполнители в отличие от других добавок не образуют со связующим однородного материала, а распределяются в нем в виде обособленных частей отдельной фазы. Наполнители могут быть твердыми, жидкими или газообразными [186]. Однако в большинстве случаев применяют твердые неорганические и органические наполнители, которые разделяют на три группы: порошкообразные (дисперсные), волокнистые и листовые. Также иногда выделяют объемные наполнители, к которым относят объемные ткани и каркасные системы: природную древесину или системы, получаемые путем вспенивания или спекания керамических, металлических или полимерных порошков [187]. Стоит упомянуть, что из одного и того же материала,

например стекла, могут быть получены и дисперсные, и волокнистые, и листовые наполнители.

Широкий выбор и практически неограниченные ресурсы легкодоступных и относительно дешевых дисперсных минеральных наполнителей (тальк, мел и другие) обеспечивают им высокую конкурентоспособность в мировом промышленном производстве полимерных композитов.

Хронологически первыми наполнителями полимерных композиционных материалов были дисперсные наполнители - в пресс-материалах на основе фенолформальдегидных олигомеров использовалась древесная мука.

Дисперсные наполнители являются самыми распространенными. Размер частиц дисперсного наполнителя изменяется в широких пределах от 2 до 300 мкм, но обычно не превышает 40 мкм, а для нанокompозитов используются частицы размером менее 1 мкм. Содержание дисперсных наполнителей изменяется в интервале от нескольких процентов до 70–80% [188, 189]. При более высоких концентрациях наполнителя его частицы начинают контактировать между собой, что приводит к скачкообразному изменению свойств композита [189].

Дисперсные наполнители должны хорошо совмещаться с полимером или диспергироваться в нем, хорошо смачиваться раствором или расплавом полимера, быть не склонными к агломерации, иметь однородный размер частиц и низкую влажность [188, 189]. Для улучшения смачивания наполнителя полимером, улучшения адгезии, снижения склонности частиц к агломерации поверхность порошкообразных наполнителей часто обрабатывают поверхностно-активными веществами. Улучшению адгезии на поверхности раздела «наполнитель-полимер» могут способствовать также реакционно-способные функциональные группы,

имеющиеся в наполнителе или специально сформированные.

Дисперсные наполнители можно разделить на инертные, которые не оказывают влияния на свойства матрицы и вводятся в ее состав для удешевления композиции, и активные. Активность наполнителя определяется формой и размером частиц, особенностями взаимодействия с полимером, особенностями взаимодействия между частицами наполнителя в среде полимера, содержанием наполнителя и другими факторами [190-192].

Активность наполнителя в основном определяется тремя факторами:

- соотношением между энергией адгезии полимера к наполнителю, которая может быть повышена путем введения в состав связующего активных соединений, и энергией когезии полимера [190];
- степенью дисперсности частиц наполнителя, которая определяет площадь поверхности контакта матрицы с наполнителем и может быть повышена путем его измельчения;
- количеством вводимого наполнителя, так как даже наполнители, считающиеся в большинстве источников инертными (доломит, мрамор, мел, барит и пр.), при так называемом критическом содержании начинают оказывать влияние на механические свойства композита, например, существенно снижая ударную вязкость [193].

Дисперсные наполнители – наиболее распространенный вид наполнителей полимерных композиционных материалов, в качестве которых выступают самые разнообразные вещества органической и неорганической природы. Твердые наполнители могут быть минеральными (тальк, мел

и другие), органическими (волокна), керамическими и металлическими.

Минеральные наполнители применяют в первую очередь для снижения усадки, остаточных напряжений и склонности к растрескиванию, а также повышения прочностных характеристик [194]. Они также придают жесткость и огнестойкость. Каждый из этих наполнителей имеет свои особенности.

Наиболее распространенные дисперсные минеральные наполнители: карбонат кальция (мел, CaCO_3), каолин (белая глина – гидратированный силикат алюминия), тальк (гидратированный силикат магния), диатомит, аэросил, осажденный диоксид кремния, полевого шпат и нефелин, порошкообразные оксиды металлов (алюминия, железа, свинца, титана, цинка, циркония и др.) и разнообразные соли (сульфаты, сульфиды, фториды и др.) [195].

Мел является одним из наиболее дешевых и распространенных видов дисперсных наполнителей. Основным источником – природный известняк, подвергнутый измельчению, флотации для удаления примесей и фракционированию с получением частиц размерами 1–10 мкм. Получается также путем осаждения в процессах получения карбоната и гидроксида натрия (размер частиц от 0.03 мкм до 10 мкм с малым разбросом по размерам). К преимуществам этого наполнителя относится белый цвет, низкая твердость, широкий интервал возможного размера частиц, стабильность свойств в широком интервале температур [196]. Для улучшения реологических свойств и смачивания поверхность мела часто обрабатывают стеариновой кислотой, стеаратом кальция или аппретами. Что способствует также лучшему распределению частиц мела в матрице полимера. В качестве наполнителя находит широкое применение в

материалах на основе ПВХ (в жести и пластифицированных рецептурах), полипропилена, полистирола и его сополимеров, в полиэфирных стеклопластиках (премиксы, препреги).

Тальк (гидратированный силикат магния) получается из ряда природных пород путем обогащения, дробления, измельчения (тонкого помола) и фракционирования. Представляет собой тонкоизмельченный порошок белого цвета с пластинчатыми частицами различного размера (от 10 мкм до 70 мкм). Благодаря пластинчатой форме частиц тальк придает наполненным материалам повышенную жесткость [196] – при одинаковой степени наполнения (40 %) тальк увеличивает жесткость полипропилена в 3 раза, а мел в 2 раза. Применение талька при правильном подборе дисперсного состава, поверхностной обработки позволяет избежать характерной для наполнения дисперсными частицами снижения стойкости к ударным нагрузкам. Низкая твердость (1 по шкале Мооса) снижает абразивный износ при переработке тальконаполненных термопластов. Наиболее широко применяется в качестве наполнителя термопластов, в первую очередь полипропилена (автомобилестроение, приборостроение). Получение материала осуществляется смешением в расплаве, с использованием смесителей тяжелого типа.

Каолин (белая глина – гидратированный силикат алюминия) получается из минерала каолинита путем его измельчения. Используется двух видов – очищенный и прокаленный, у которого удалена гидратационная вода. Частицы каолина имеют структуру пластинчатых чешуек, отличаются высокой степенью белизны они плохо диспергируются в большинстве полимеров. Из-за большой величины площади поверхности введение каолина способствует значительному повышению вязкости. Для

повышения способности к диспергированию и достижения максимального упрочняющего эффекта поверхность частиц обрабатывают модифицирующими агентами (например, ПАВ). Каолин применяется при наполнении термопластов для придания повышенных значений модуля упругости при растяжении, а также для улучшения электрических свойств; в производстве армированных волокнами пластиков на полиэфирных связующих для повышения вязкости (размер частиц менее 40 мкм), а также для повышения объемного электрического сопротивления и водостойкости (прокаленный каолин, связующее – фенолформальдегидный олигомер).

Полевой шпат и нефелин – близкие по составу безводные алюмосиликаты, получаемые из минерального сырья. Производятся в виде порошков крупной или средней дисперсности (средний размер частиц 5-15 мкм). Благодаря относительно низкой удельной поверхности, хорошей смачиваемости и диспергируемости в большинстве полимеров они обеспечивают низкую вязкость наполненных композиций даже при высоких степенях наполнения. Близкие значения их показателя преломления к его значению у большинства полимеров (1.53) позволяет получать прозрачные или полупрозрачные изделия.

Увеличение ассортимента минеральных наполнителей для полимеров, улучшение их качества – важнейшая экономическая, техническая и экологическая проблема на современном этапе. Во всем мире идет интенсивная работа по поиску минеральных наполнителей и разработке новых подходов к их использованию в композитах. Это связано, прежде всего, с возрастающим дефицитом нефтяного сырья, экологическими и энергетическими факторами получения и

использования технического углерода – традиционно используемого наполнителя. Для природных наполнителей существенным обстоятельством является их относительная дешевизна.

1.3.1. Силикаты: химический состав и классификация

Класс силикатов является самым многочисленным и распространенным среди минерального многообразия, на их долю приходится примерно одна треть числа известных в природе минеральных вида. По данным А.Е. Ферсмана на долю силикатов приходится 75 об. % земной коры, 40–45% от всего объема литосферы составляют наиболее распространенные породообразующие минералы – полевые шпаты, далее по распространенности следуют такие минералы как слюды, пироксены, амфиболы и гранаты. Силикаты представляют собой породообразующие минералы магматических, метаморфических горных пород. В осадочных горных породах силикаты являются реликтовыми или вновь образованными минералами. Многие минералы этого класса встречаются как спутники многих рудных минералов. Среди силикатов встречаются нерудные полезные ископаемые (керамическое и огнеупорное сырье, строительные материалы и др.), а также драгоценные и поделочные камни. Некоторые силикаты представляют собой рудные полезные ископаемые [197].

В последние годы природные силикаты все чаще рассматриваются как альтернатива не только техническому углероду, но и кремнеземным наполнителям [198].

Силикаты – это обширный класс соединений, образованных диоксидом кремния (кремнеземом) и оксидами других элементов. Общее количество минеральных видов

силикатов около 800. Многообразие силикатов связано со способностью атомов кремния соединяться между собой через атомы кислорода, образуя в зависимости от природы оксидов металлов и их соотношения с оксидом кремния кремнекислородные радикалы различного строения, а также с наличием полиморфизма для кристаллических силикатов – способностью реализовывать различные структурные варианты при одинаковом химическом составе. Они составляют около 75% массы земной коры и треть всего количества известных минералов.

Спектр химического состава силикатов чрезвычайно широк. Для них характерен сложный химический состав и изоморфные замещения одних элементов и комплексов элементов другими. Главными химическими элементами, входящими в состав силикатов, являются Si, O, Al, Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mg, Mn, Ca, Na, K, а также Li, B, Be, Zr, Ti, F, H, в виде $(\text{OH})^-$ или H_2O и другие. По распространённости на их долю приходится более 90% минералов литосферы.

Силикаты и алюмосиликаты являются породообразующими минералами. Из них сложена основная масса горных пород: полевые шпаты, кварц, слюды, роговые обманки, пироксены, оливин и другие. Самыми распространёнными являются минералы группы полевых шпатов и затем кварц, на долю которого приходится около 12% от всех минералов. Это и алюмосиликаты, то есть силикаты, в которых часть атомов кремния замещена на атомы алюминия, и гидросиликаты – силикаты, содержащие воду и многие другие [199]. Силикаты могут иметь как природное, так и искусственное происхождение.

Как правило, силикаты являются тугоплавкими и химически пассивными веществами, плохо или практически нерастворимыми в воде. В зависимости от температуры они

могут быть газообразными, жидкими (расплавленными) и твердыми, а также образовывать высокодисперсные (коллоидные) системы с размером частиц силикатов 10^{-6} - 10^{-9} м.

Современная классификация силикатов основана на кристаллохимических данных, обобщающих результаты химических и рентгенографических исследований структур силикатных минералов. В классификации силикатов учитываются состав радикалов (Si, Al, B, Be, Ti, Zr, U) и состав катионов (K, Na, Ca, Mg, Fe, Mn, Al), наличие и характер в составе силикатов воды или гидроксильных групп, наличие дополнительных анионных групп.

Во всех силикатах основной структурной единицей является кремнекислородный тетраэдр $[\text{SiO}_4]^{4-}$, анионный комплекс, где атом кремния находится в окружении четырех атомов кислорода. Связи между кремнием и кислородом настолько сильны, что при любой конфигурации структуры четыре атома кислорода всегда располагаются в вершинах тетраэдра, имеющего почти строго постоянные размеры и правильную форму (рис. 1.1); эта связь исходит из кристаллохимического принципа, а именно из отношения радиусов ионов Si (0.39\AA) и O (1.32\AA). Каждый атом кремния окружён тетраэдрически расположенными вокруг него атомами кислорода. Таким образом, в основе всех силикатов находятся кислородные тетраэдры или группы $[\text{SiO}_4]^{4-}$, которые различно сочетаются друг с другом. В зависимости от того, как сочетаются между собой кремнекислородные тетраэдры, различают следующие структурные типы силикатов:

- 1. Островные силикаты**, то есть силикаты с изолированными тетраэдрами $[\text{SiO}_4]^{4-}$ и изолированными группами тетраэдров:

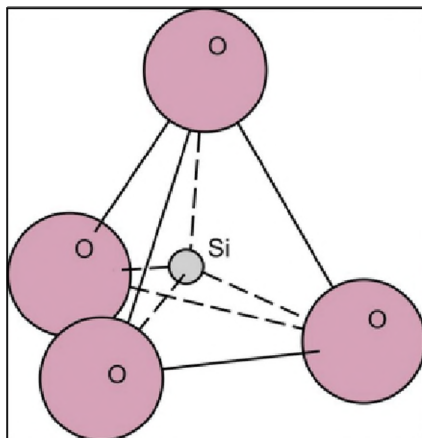


Рисунок 1.1. Кремнекислородный тетраэдр: изображение тетраэдра с увеличенными расстояниями между ионами, показывающее расположение относительно крупных ионов кислорода по вершинам и маленького иона кремния в центре тетраэдра.

- *силикаты с изолированными кремнекислородными тетраэдрами* (см. Рис.1.2, а). Их радикал $[\text{SiO}_4]^{4-}$, так как каждый из четырёх кислорода имеет одну валентность. Между собой эти тетраэдры непосредственно не связаны, связь происходит через катионы;
- *Островные силикаты с добавочными анионами* O^{2-} , OH^- , F^- и другие.
- *Силикаты со сдвоенными тетраэдрами*. Отличаются обособленными парами кремнекислородных тетраэдров $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$. Один из атомов кислорода у них общий (см. Рис. 1.2, б), остальные связаны с катионами.
- *Кольцевые силикаты*. Характеризуются обособлением трёх, четырёх или шести групп кремнекислородных тетраэдров, образующих кроме простых колец (см. Рис.

1.2 в, г), также и «двухэтажные». Радикалы их $[\text{Si}_3\text{O}_9]^{6-}$, $[\text{Si}_4\text{O}_{12}]^{8-}$, $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]^{2-}$, $[\text{Si}_{12}\text{O}_{36}]^{24-}$. Представители: оливины, гранаты, циркон, титанит, топаз, дистен, андалузит, ставролит, везувиан, каламин, эпидот, цоизит, ортит, родонит, берилл, кордиерит, турмалин и другие.

2. **Цепочечные (Цепочные) силикаты**, силикаты с непрерывными цепочками из кремнекислородных тетраэдров (см. Рис. 1.2, д, е). Тетраэдры сочленяются в виде непрерывных обособленных цепочек. Их радикалы $[\text{Si}_2\text{O}_6]^{4-}$ и $[\text{Si}_3\text{O}_9]^{6-}$. Представители: пироксены ромбические (энстатит, гиперстен) и моноклинные (диопсид, салит, геденбергит, авгит, эгирин, сподумен, волластонит, силлиманит). Цепочечные силикаты характеризуются средними плотностью и твердостью и совершенной спайностью по граням призмы. Встречаются в магматических и метаморфических горных породах.
3. **Поясные (Ленточные) силикаты**, это силикаты с непрерывными обособленными лентами или поясами из кремнекислородных тетраэдров (см. Рис. 1.2, ж). Они имеют вид сдвоенных, не связанных друг с другом цепочек, лент или поясов. Радикал структуры $[\text{Si}_4\text{O}_{11}]^{6-}$. Представители: тремолит, актинолит, жадеит, роговая обманка.
4. **Листовые силикаты**, это силикаты с непрерывными слоями кремнекислородных тетраэдров. (см. Рис. 1.2, з). Радикал структуры $[\text{Si}_2\text{O}_5]^{2-}$. Слои кремнекислородных тетраэдров обособлены друг от друга и связаны катионами. Представители: тальк, серпентин, хризотил-асбест, ревдинскит, палыгорскит, слюды (мусковит, флогопит, биотит), гидрослюда (вермику-

лит, глауконит), хлориты (пеннит, клинохлор и др), минералы глин (каолинит, хризокolla, гарниерит и др.), мурманит.

5. Силикаты с непрерывными трёхмерными каркасами, или **каркасные силикаты** (см. Рис. 1.2, и). В этом случае все атомы кислорода общие. Такой каркас нейтрален. Радикал $[\text{SiO}_2]^0$. Именно такой каркас отвечает структуре кварца. На этом основании его относят не к окислам, а к силикатам. Разнообразие каркасных силикатов объясняется тем, что в них присутствуют алюмокислородные тетраэдры. Замена четырёхвалентного кремния на трехвалентный алюминий вызывает появление одной свободной валентности, что в свою очередь влечет за собой вхождение других катионов (например калия и натрия). Обычно отношение Al к Si равно 1:3 или 1:1.

Высоко развитая активная поверхность, уникальные диэлектрические свойства, высокая химическая стойкость в различных средах, широкий спектр абразивных свойств, высокая степень белизны и дисперсности силикатов обуславливают их применение во многих отраслях промышленности. Низкая их себестоимость, благодаря доступности кремний- и кальцийсодержащего сырья, а также существующая проблема утилизации отходов химических, металлургических и горноперерабатывающих производств, содержащих соединения кремния и кальция, открывают широкие перспективы для практического их использования не только как строительных материалов, но и в качестве экологически чистого наполнителя для бумаги, красок, пластмасс, керамики, для композиционных полимерных и металлокерамических материалов [200].

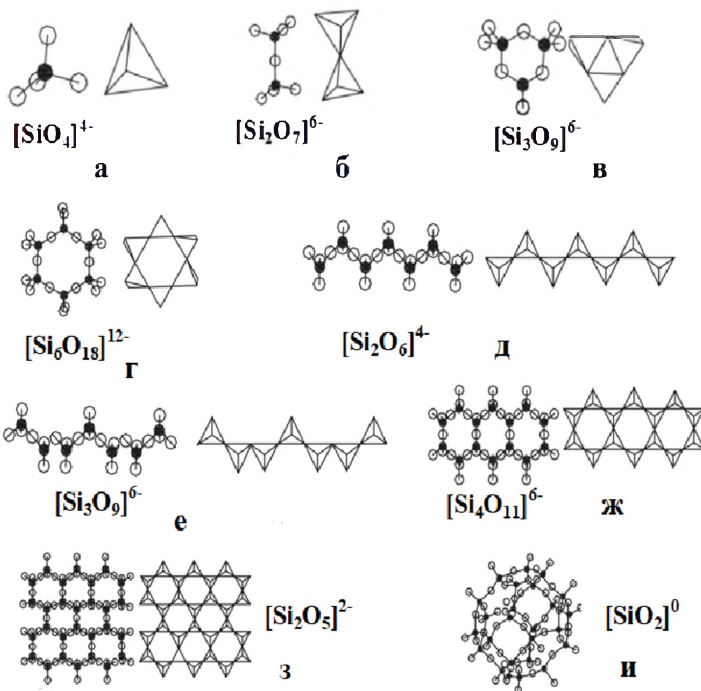


Рисунок 1.2. Схемы расположения кремния и кислорода в силикатах: *а-г* – островные силикаты: *а* – силикаты с изолированными кремнекислородными тетраэдрами; *б* – силикаты со сдвоенными кремнекислородными тетраэдрами; *в, г* – силикаты кольцевой структурой; *д, е* – силикаты с непрерывными цепочками из кремнекислородных тетраэдров (цепочечные силикаты); *ж* – силикаты с непрерывными обособленными поясами из кремнекислородных тетраэдров (поясные силикаты); *з* – силикаты с непрерывными слоями кремнекислородных тетраэдров (листовые силикаты); *и* – каркас из кремнекислородных тетраэдров (каркасные силикаты). ● – кремний, ○ – кислород.

1.3.2. Природные цеолиты: структура и классификация

Цеолиты давно привлекают внимание исследователей как минералы, обладающие специфическими свойствами и структурными особенностями. Высокий интерес мировой научной общественности к цеолитам обусловлен их особой значимостью как нового вида минерального сырья. По мнению многих специалистов, природные цеолиты выходят на первое место среди нерудных полезных ископаемых по востребованности. Природные цеолиты дешевле, чем синтетические. Факторами, способствующими использованию природных цеолитов является их распространенность, доступность для добычи, достаточно минеральная чистота, что указывает на реальную возможность расширения сферы их промышленного использования.

Природные цеолиты являются одним из перспективных классов наполнителей для модификации полимеров из-за их широкой распространенности и уникальных свойств, связанных с особенностями структуры, состава и пористостью.

Природные цеолиты представляют собой каркасные алюмосиликаты, во внутрикристаллическом пространстве которых размещены обменные катионы щелочных и щелочноземельных металлов и молекулы воды. В кристаллах цеолитов имеется разветвленная система пор и каналов молекулярного размера, что обуславливает их высокую адсорбционную способность и возможность применения в различных отраслях промышленности [201].

Цеолит можно представить в виде микропористой губки (рис.1.3), 50% объема которой занимает внутреннее, чрезвычайно активное, с точки зрения ионного обмена пространство, содержащее в качестве катионов все известные микро-, макро- и ультрамикроэлементы.

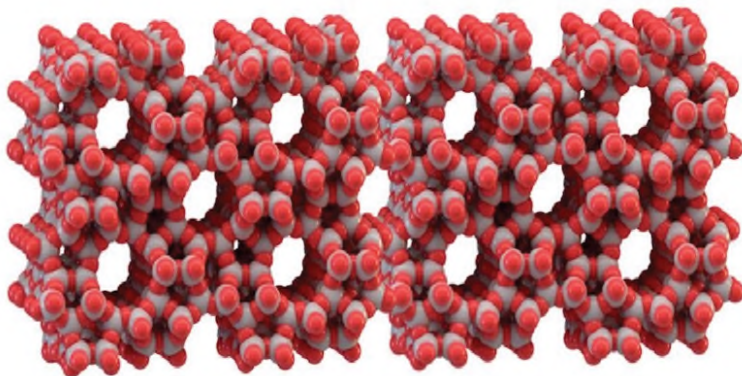


Рисунок 1.3. Микропористое молекулярное строение цеолита

Кристаллическая структура цеолитов природных и искусственных образована тетраэдрическими группами $\text{SiO}_2/4$ и $\text{AlO}_2/4$, объединёнными общими вершинами в трёхмерный каркас, пронизанный полостями и каналами (окнами) размером 2-15 ангстремов. Открытая каркасно-полостная структура цеолитов $[\text{AlSi}]_n\text{O}_4^-$ имеет отрицательный заряд, компенсирующийся противоионами (катионами металлов, аммония, алкиламмония и др. ионов, введённых по механизму ионного обмена) и легко дегидратирующимися молекулами воды.

Выделяют следующие свойства цеолитов, благодаря которым их широко применяют:

- адсорбционные – способность поглощать и отдавать различные вещества,
- ионообменные – способность обменивать катионы,
- каталитические – способность ускорять химические реакции.

Каждый вид цеолитов характеризуется определённым размером окон, поэтому молекулы других веществ

поглощаются и пропускаются (при фильтрации) цеолитами избирательно. Это явление называют молекулярно-ситовым эффектом.

По происхождению цеолиты разделяют на 2 большие группы:

- природные цеолиты – имеют естественное происхождение, их делят на два вида: осадочные и вулканические
- синтетические – полученные искусственным путём. Микроскопически (по габитусу) выделяют:
 - волокнистые цеолиты – натролит, томсонит, сколецит, ломонтит, гоннардит, эдингтонит, морденит, эрионит, жисмондин (абразит), феррьерит и другие;
 - листоватые (или пластинчатые) цеолиты – стильбит, гейландит, брюстерит и другие;
 - изометрические цеолиты – шабазит, филлипсит, гармотом, фюзит, гмелинит, дакиардит, клиноптилолит и другие.

На основе кристаллического строения цеолитов возможна дальнейшая их классификация.

По происхождению цеолиты – гидротермальные, экзогенные, реже метаморфические минералы. Встречаются в миндалинах вулканических пород, в песчаниках, аркозах и граувакках; в трещинах и пустотах гнейсов и кристаллических сланцев. Месторождения незначительны по объёму, но многочисленны и известны во всём мире.

Распространены довольно широко главным образом в низкотемпературных гидротермальных жилах, а также в миндалинах и трещинах эффузивных пород, где образуются как продукт поствулканических процессов. Цеолиты получают также искусственно.

На сегодняшний день, к цеолитам, имеющим практическое значение, относят клиноптилолит, изоструктурный ему гейландит, морденит, шабазит, и в меньшей степени, филлипсит.

Основные разведанные запасы природных цеолитов сосредоточены в Европе, России, Японии и США. Объем разведанных запасов природных цеолитов в странах СНГ составляет порядка 1.6 млрд. т.

К наиболее крупным и целесообразным с точки зрения разработки месторождениям стран СНГ можно отнести Сокирницкое (Украина), Тедзамское и Дзегвское (Грузия), Айдагское (Азербайджан), Тайжузгенское и Чанканайское (Казахстан), Хотынецкое (Орловская область), Татарско-Шатрашанское (Республика Татарстан), Пегасское (Кемеровская область), Сахаптинское и Пашенское (Красноярский край), Холинское, Шивыртуйское и Бадинское (Читинская область), Хонгуруу (Республика Саха), Куликовское и Вангинское (Амурская область), Радденское (Хабаровский край), Чугуевское (Приморский край), Середочное (Хабаровский край), Лютогское и Чеховское (Сахалинская область), Пастбищное (Чукотский АО) и Ягоднинское (Камчатская область) [202].

Общие разведанные запасы этих месторождений составляют более 80 % общих запасов стран СНГ. Основную массу сырья данных месторождений составляют клиноптилолитовые породы. В пределах Азербайджанской республики обнаружено 14 разновидностей цеолитового семейства минералов, которые, главным образом, связаны с магматическими формациями Азербайджана [203].

В последнее время различные типы цеолитных минералов, как природных (клиноптилолит, морденит,

шабазит), так и синтетических используются в качестве дисперсного наполнителя в полимерной матрице. Цеолиты можно отнести к нанодисперсным наполнителям, благодаря наличию нанопор (3.5-4.1 нм), являющихся функциональными структурными элементами данного наполнителя [204].

Цеолиты имеют высокие удельные площади поверхности благодаря каналам и порам, доступным для адсорбции молекул с малым весом [205]. Размер пор любого конкретного цеолита уникален и отличается от размеров других цеолитов. При добавлении цеолита в матрицу полимерные цепи могут проникать в мелкие поры цеолита посредством рептационного движения и адсорбироваться на поверхности пор или на ионах металлов, находящихся в порах [206]. Таким образом, смачиваемость между органическими и неорганическими материалами будет улучшена, и это положительно скажется на механических свойствах полученных материалов [207-212].

В настоящее время ассортимент минеральных наполнителей ограничен. Поэтому важной экономической, технологической и экологической проблемой для промышленности является увеличение ассортимента минеральных наполнителей. Поиск новых минеральных наполнителей является актуальной задачей также в связи с увеличивающимся дефицитом традиционных минеральных наполнителей. В связи с этим было интересно изучать природные минералы везувиан (из класса силикатов) и клиноптиллолит (из класса цеолитов) как наполнители полиолефинов.

Литература:

1. Harris J.A. Nanotechnology World Economy. *Blooming: Author House*, 2009, 132 p.
2. Roco M.C. Research Programs on Nanotechnology in the World (Americas, Asia/Pacific, and Europe. *Nanostructure Science and Technology*, 2003, chapter 8, pp. 131-149.
3. Krishnamoorti R., Vaia R.A. Polymer nanocomposites. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2007, v. 45, no. 24. pp. 3252-3256.
4. Edwards D.C. Polymer-filler interactions in rubber reinforcement. *Journal of Materials Science*, 1990, v. 25, pp. 4175-4185.
5. Frache A., Monticelli O., Ceccia S., Brucellaria A., Casale A. Preparation of nanocomposites based on PP and PA6 by direct injection molding. *Polymer Engineering & Science*, 2008, v. 48, no. 12, pp. 2373-2381.
6. Герасин В.А., Гусева М.А., Ребров А.В., Королев Ю.М., Антипов Е.М. Влияние физико-механических характеристик полимерной матрицы и структуры наполнителя на деформационное поведение нанокомпозитов полимер-монтмориллонит. *Высокомолекулярные соединения*, 2009, т. 51А, №3, с. 454-468.
7. Zhu T.T., Zhou C.H., Kabwe F.B., Wu Q.Q., Li C.S., Zhang J.R. Exfoliation of montmorillonite and related properties of clay/polymer nanocomposites. *Applied Clay Science*, 2019, v.169, pp. 48-66.
8. Hall L.M., Jayaraman A., Schweizer K.S. Molecular theories of polymer nanocomposites. *Current*

- Opinion in Solid State and Materials Science*, v. 14, no. 2, 2010, pp. 38-48.
9. Gleiter H. Nanostructured materials: basic concepts and microstructure. *Acta Materialia*, 2000, v. 48, No1, pp. 1-29.
 10. Гороховский А.В. Композитные наноматериалы. *Саратов: СГТУ*, 2010, 68 с.
 11. Nalwa H.S. Nanostructured Materials and Nanotechnology. *San Diego: Academic Press*, 2002, 834 p.
 12. Gao Y., Liu J., Shen J., Wu Y., Zhang L. Influence of various nanoparticle shapes on the interfacial chain mobility: a molecular dynamics simulation. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2014, v.16, no. 39, pp. 21372-21382.
 13. Антипов Е.М., Баранников А.А., Герасин В.А., Шклярчук Б.Ф., Цамалашвили Л.А., Fischer H.R. Структура и деформационное поведение нанокомпозитов на основе ПП и модифицированных глин. *Высокомолекулярные соединения*, Сер. А, 2003, т. 45, №11, с. 1885-1899.
 14. Гарехбаш Н., Халиков Д.Х. Физико-механические свойства нанокомпозитов на основе полипропилена, модифицированного монтмориллонитом. *Доклады Академии Наук Республики Таджикистан*, 2013, т. 56, №3, с. 215-221.
 15. Hong R.Y., Chen Q. Dispersion of inorganic nanoparticles in polymer Matrices: Challenges and Solutions. *Advances in Polymer Science*, v. 267, pp. 1-38.
 16. Supova M., Martynkova G.S., Barabaszova K. Effect of nanofillers dispersion in polymer matrices. *Science of Advanced Materials*, 2010, 3(1), pp. 1-25.

17. Zerda A.S., Caskey T.C., Lesser A.J. Highly concentrated, intercalated silicate nanocomposites: synthesis and characterization. *Macromolecules*, 2003, v. 36. no. 5, pp. 1603-1608.
18. Ceschini L., Dahle A., Gupta M., Jarfors A.E., Jayalakshmi S., Morri A., Rotundo F., Toschi S., Singh R.A. Metal Matrix Nanocomposites: An Overview. *Aluminum and Magnesium Metal Matrix Nanocomposites, Part of the series Engineering Materials*, 2017, pp. 1-17.
19. Кахраманов Н.Т., Кахраманлы Ю.Н. Нанотехнология в области материаловедения. *Ученые Записки, Национальная Авиационная Академия Азербайджана*, 2009, т.11, №3, с. 7-15.
20. Иванчев С.С., Озерин А.Н. Наноструктуры в полимерных системах. *Высокомолекулярные соединения*, 2006, т.48, №8Б, с. 1541-1544.
21. Помогайло А.Д. Гибридные полимер-неорганические нанокомпозиты. *Успехи химии*, 2000, т.69, №1, с. 60.
22. Gacitua W.E., Ballerini A.A., Zhang J. Polymer nanocomposites: synthetic and natural fillers-a review. *Maderas Cienciay Tecnologia*, 2005, v. 7, No. 3, pp. 159-178.
23. Hussain F., Hojjati M., Okamoto M., Gorga R.E. Review article: polymer-matrix nanocomposites, processing, manufacturing, and application: an overview. *Journal of Composite Materials*, 2006, v. 40, no. 17, pp. 1511-1575.
24. Koo J.H. Polymer Nanocomposites: Processing, Characterization, and Applications. *New York: McGraw-Hill*, 2006, 272 p.

25. Wang R., Zheng S., Zheng Y. G. Polymer Matrix Composites and Technology, *Cambridge: Woodhead Publishing Ltd*, 2011, 568 p.
26. Кодолов В.И., Хохряков Н.В., Тринева В.В. и др. Активность наноструктур и появление ее в нанореакторах полимерных матриц и в активных средах. *Химическая физика и мезоскопия*, 2010, т.10, №4, с. 448-460.
27. Кодолов В.И., Хохряков Н.В., Кузнецов А.П. и др. Перспективы применения наноструктур и наносистем при создании композитов с прогнозируемым поведением. *Spacechallenges in 21 century. Novel materials and technologies for space rockets and space development*. v.3, М.: Торус-пресс, 2007, с. 201-205.
28. Кодолов В.И., Хохряков Н.В., Кузнецов А.П. К вопросу о механизме влияния наноструктур на структурно изменяющиеся среды при формировании «интеллектуальных» композитов. *Нанотехника*, 2006, № 3(7), с. 27-35.
29. Thomas S., Muller R., Abraham J. Rheology and Processing of Polymer Nanocomposites. *New York: Wiley*, 2016, 616 p.
30. Жирикова З.М., Козлов Г.В., Алоев В.З. Прогнозирование степени усиления для нанокompозитов полимер/углеродные нанотрубки. *Пластические массы*, 2013. №7, с. 29-31.
31. Козлов Г.В., Буря А.И. Липатов Ю. С. Механизм усиления полимерных нанокompозитов, наполненных углеродными нанотрубками. *Доклады Национальной академии наук Украины*, 2008, № 1, с.132-136.

32. Микитаев А.К., Козлов Г.В., Заиков Г.Е. Полимерные нанокомпозиты: многообразие структурных форм и приложений. *М.: Наука*, 2009, 278 с.
33. Krishnamoorti R. Strategies for Dispersing Nanoparticles in Polymers. *MRS Bull.*, 2007, v. 32, no. 4, pp. 341-347.
34. Liu J., Gao Y., Cao D., Zhang L., Guo Z. Nanoparticle dispersion and aggregation in polymer nanocomposites: insights from molecular dynamics simulation. *Langmuir*, 2011, v. 27(12), pp. 7926-7933.
35. Sheng N., Boyce M.C., Parks D.M. Multiscale micromechanical modeling of polymer/clay nanocomposites and the effective clay particle. *Polymer*, 2004, v.45, no. 2, pp. 487-506.
36. Manitiu M., Bellair R.J., Horsch S., Gulari E., Kannan R.M. Supercritical carbon-dioxide – processed dispersed polystyrene-clay nanocomposites. *Macromolecules*, 2008, v. 41(21), pp. 8038-8046.
37. Pinnavaia T.J., Beall G.W. Polymer-Clay Nanocomposites. *New York: Wiley*, 2000, 370 p.
38. Ray S. S., Okamoto M. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. *Progress in Polymer Science*, 2003, v. 28, no. 11, pp. 1539-1641.
39. Zeng Q.H., Yu A.B., Lu G.Q., Paul D. R. Clay-based polymer nanocomposites: research and commercial development. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2005, v. 5, no. 10, pp. 1574-1592.
40. 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.

41. Раков Э.Г. Методы получения углеродных нанотрубок. *Успехи химии*, 2000, т.69, №1 с. 41.
42. Ханнинг Р., Хилл А. Наноструктурные материалы. *М.: Техносфера*, 2009, 488 с.
43. Szentes A., Varga Cs., Horvath G., Barthá L., Konya Z., Haspel H., Szel J., Kukovecz A. Electrical resistivity and thermal properties of compatibilized multiwalled carbon nanotube/polypropylene composites. *eXPRESS Polymer Letters*, 2012, v.6, no. 6, pp. 494-502.
44. Шитов Д.Ю., Чуловская А.Л., Кравченко Т.П., Раков Э.Г. Композиционные материалы на основе полипропилена с углеродными нанонаполнителями. *Успехи в химии и химической технологии*, 2012, т. 26, № 4(133), с. 131-135.
45. Sahoo N.G., Rana S., Cho J.W., L. Li, Chan S.H. Polymer nanocomposites based on functionalized carbon nanotubes. *Progress in Polymer Science*, 2010, v. 35, no. 7, pp. 837-867.
46. Yue B., Wang Y., Huang C.Y., Pfeffer R., Iqbal Z. Polymeric nanocomposites of functionalized carbon nanotubes synthesized in supercritical CO₂. *Journal of nanoscience and nanotechnology*, 2007, v. 7, no. 3, pp. 994-1000.
47. Bhuiyan Md.Kh.H., Rahman Md.M., Mina Md.F., Islam M.R., Gafur Md.A., Begum A. Crystalline morphology and properties of multi-walled carbon nanotube filled isotactic polypropylene nanocomposites: Influence of filler size and loading. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2013, v. 52, pp. 70-79.

48. Krause B., Rzeczkowski P., Pötschke P. Thermal conductivity and electrical resistivity of melt-mixed polypropylene composites containing mixtures of carbon-based fillers. *Polymers*, 2019, v.11, issue 6, pp. 1073-1088.
49. Ольхов А.А., Румянцев Б.М., Гольштрах М.А. и др. Структурные параметры полимерного композиционного материала на основе полиэтилена и нанокристаллического кремния. *Пластические массы*, 2013, №10, с. 6-8.
50. Берлин А.А., Вольфсон С.А., Ошман В.Г., Ениколопов Н.С. Принципы создания композиционных полимерных материалов. *М.:Химия*, 1990, 240 с.
51. Симонов-Емельянов И.Д., Кулезнев В.Н. Принципы создания композиционных материалов. *М.: МИХМ*, 1986, 85 с.
52. Jancara J., Douglass J.F., Starrf F.W., Kumard S.K., Cassagnaue P., Lesserg A.J., Sternsteinh S.S., Buehlerb M.J. Current issues in research on structure–property relationships in polymer nanocomposites. *Polymer*, 2010, v. 51, no. 15, pp. 3321-3343.
53. Olkhov A.A., Gol'dshtrakh M.A., Krutikova A.A., Storozhenko P.A., Nanocomposite films with UV-protective properties based on polyethylene with ultra-disperse silicon. *International Polymer Science and Technology*, 2011, v. 38(8), pp. 53-59.
54. Гервальд А.Ю., Грицкова И.А., Лобанов Н.А., Прокопов Н.И., Серхачева Н.С. Гетерофазная полимеризация стирола в присутствии наночастиц оксида цинка. *Пластические массы*, 2016, № 9-10, с. 10-15.

55. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. *М.: Химия*, 2000, 672 с.
56. Прокопов Н.И., Грицкова И.А., Серхачева Н.С. и др. Получение композиционных полимерных микросфер с наночастицами оксида цинка на поверхности. *Пластические массы*, 2013, № 12, с. 27-32.
57. Ширякина Ю.М., Серхачева Н.С., Прокопов Н.И. и др. Синтез полистирольных микросфер в присутствии наночастиц оксида цинка. *Пластические массы*, 2011, №9, с. 60-64.
58. Landfester K. Encapsulation by miniemulsion polymerization. *Advanced Polymer Science*, 2010, v. 229, pp. 1-49.
59. Sheng W., Kim S., Lee J. In-situ encapsulation of quantum dots into polymer microspheres. *Langmuir*, 2006, v.22, pp. 3782-3790.
60. Shim J., Kim J.W., Han S.H. Zinc oxide/polymethyl-metacrylate composite microspheres by in situ suspension polymerization and their morphological study. *Colloids and Surfaces A: physicochemical and engineering aspects*, 2002, v. 207, pp. 105-111.
61. Hamley I.W. Nanotechnology with soft materials. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2003, v.42, pp.1692-1712.
62. Петрюк И.П. Влияние параметров дисперсной структуры на содержание межфазного слоя в наполненных полимерах. *Пластические массы*, 2014, №5-6, с. 7-13.
63. Власов С.В., Кандырин Л.Б., Кулезнев В.Н. и др. Основы технологии переработки пластмасс. *М.:Химия*, 2004, 597 с.

64. Гайдадин А.Н., Анкудинова Н.В., Навроцкий В.А. Формирование межфазного слоя в смесевых термоэластопластах на основе олефиновых полимеров. *Пластические массы*, 2011, №7, с. 9-12.
65. Симонов-Емельянов И.Д., Кулезнев В.Н., Трофимичева Л.З. Обобщенные параметры дисперсной структуры наполненных полимеров. *Пластические массы*, 1989, №1, с.19-22.
66. Liu J., Wu Y., Shen J., Gao Y., Zhang L., Cao D. Polymer-nanoparticle interfacial behavior revisited: a molecular dynamics study. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2011, v. 13(28), pp. 13058-13069.
67. Mittal V. Modeling and Prediction of Polymer Nanocomposite Properties, *Weinheim: Wiley -VCH*, 2012, 320 p.
68. Гордиенко В.П., Сальников В.Г. Влияние диоксида кремния различной природы на структуру и свойства линейного полиэтилена при УФ-облучении. *Пластические массы*, 2014, №5-6, с. 9-13.
69. Гордиенко В.П., Сальников В.Г. Действия УФ-облучения на структуру и свойства при повышенной температуре кристаллизующейся системы: линейный полиэтилен-наноразмерный диоксид кремния. *Пластические массы*, 2013, № 6, с. 5-10.
70. Акутин М.С., Озеров Г.М., Каргин В.А. О механизме взаимодействия структурообразователей с кристаллическими полимерами. *Пластические массы*, 1966, №12, с. 32- 33.
71. Рыбалко В.П., Дьяченко П.Б., Никитюк А.И., Писаренко Е.И., Киреев В.В. Влияние наноапол-

- нителей на физико-механические свойства кремнийорганических пенопластов. *Пластические массы*, 2012, №5, с. 57-60.
72. Симонов-Емельянов И.Д., Апексимов Н.В., Трофимов А.Н. и др. Структурообразование, составы и свойства дисперсно-наполненных полимерных нанокомпозитов. *Пластические массы*, 2012, № 6, с. 7-13.
73. Симонов-Емельянов И.Д. Основные характеристики наполнителей пластмасс. В сб. *«Наполнители полимерных материалов»*, МДНТП им. Ф.Э. Дзержинского, 1983, с. 147-157.
74. Зорин И.М., Земцова Е.Г., Макаров И. А. и др. Получение композиционного материала на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена и модифицированного нанодисперсного аэросила. *Пластические массы*, 2012, №9, с. 40-42.
75. Zoo Y.S., AnJ.W., Lim D.P., Lim D.S. Effect of Carbon Nanotube Addition on Tribological Behavior of UHMWPE. *Tribology Letters*, 2004, v. 16, no. 4, pp. 305-309.
76. Xanthos M. Functional fillers for plastics (second edition). *Weinheim: Wiley-VCH*, 2010, 531 p.
77. Jakopin S. Compounding of additives. In *Proceedings of 37 th Annual SPE Technical Conference (ANTEC 1979 Conference)*, Society of Plastics Engineers, Inc.: Brookfield, CT, USA, 1979, pp. 987-991.
78. Билибин А.Ю., Зорин И.М., Дариенко И.Н. и др. Огнестойкий материал. *Патент РФ RU 2350642*, 2009

79. Панин С.В., Корниенко Л.А., Дариенко И.Н. и др. Влияние механической активации полимерного связующего на фрикционно-механические свойства сверхвысокомолекулярного полиэтилена. *Трение и износ*, 2010, т.31, №2, с. 13-20.
80. Selyutin G.E., Gavrilov Yu.Yu., Voskresenskaya E.N., Zakharov V.A., Nikitin V.E., Poluboyarov V.A. Composite Materials Based on Ultra High Molecular Polyethylene: Properties, Application Prospects. *Chemistry for Sustainable Development*, 2010, v.18, pp. 301-314.
81. Башоров М.Т., Козлов Г.В., Тленкопачев М.А., Микитаев А.К. Полимеры как естественные нано-композиты: механизм усиления. *Пластические массы*, 2010, №12, с. 32-34.
82. Воронцов А.С., Лиопо В.А., Авдейчик С.В., Козелло А.В. Процессы агрегации дисперсных частиц модификаторов полимерных матриц. *Горная механика и машиностроение*, 2011, № 4, с. 81-85.
83. Villmow T., Potschke P., Pegel S., Haussler L., Kretzschmar B. Influence of twin-screw extrusion conditions on the dispersion of multi-walled carbon nanotubes in poly(lactic acid) matrix. *Polymer*, 2008, v. 49, pp. 3500–3509.
84. Андриевский Р.А., Рагуля А.В. Наноструктурные материалы. М.: Академия, 2005, 192 с.
85. Рыбин В.В., Кузнецов П.А., Улин И.В. и др. Наноматериалы конструкционного и функционального класса. *Вопросы материаловедения*, 2006. № 1(45), с. 169-178.

86. Суздалев И.П. Нанотехнология: Физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. М.: *Либроком*, 2009, 592 с.
87. Kozlov G.V., Dolbin I.V., Richert J. Polymers as natural composites: structure and properties. *Вестник Казанского технологического университета*, 2013, том 16, № 22, с. 116-135.
88. Козлов Г.В., Новиков В.У. Кластерная модель аморфного состояния полимеров. *Успехи физических наук*, 2001, т.171, №7, с. 717-764.
89. Краснов А.П., Осипчик В.С., Клабукова Л.Ф. и др. Нанонаполненные полимерные системы для биомедицинской трибологии. *Пластические массы*, 2010, №10, с. 43-48.
90. Охлопкова А.А., Попов С.Н., Слепцова С.А., Петрова П.Н., Аввакумов Г.Н. Полимерные наноккомпозиты триботехнического назначения. *Журнал структурной химии*, 2004, №45, с. 172-177.
91. Friedrich K., Schlarb A.K. Tribology of Polymeric Nanocomposites: Friction and Wear of Bulk Materials and Coatings. *Butterworth-Heinemann: Elsevier*, 2013, 832 p.
92. Pesetskii S.S., Bogdanovich S., Myshkin N. Tribological behavior of nanocomposites produced by the dispersion of nanofillers in polymer melts. *Journal of Friction and Wear*, 2007, v. 28, no.5, pp. 457-475.
93. Myshkin N., Pesetskii S.S., Bogdanovich S. Tribology of thermoplastic nanocomposites. *5 th World Tribology Congress*, Torino, Italy, 2013, pp. 1995-1998.
94. Briscoe B.J., Sinha S.K. Tribological applications of polymers and their composites: Past, Present and

- Future prospects. *Tribology and Interface Engineering Series*, 2008, v. 55, pp. 1-14.
95. Песецкий С.С., Богданович С.П., Мышкин Н.К. Триботехнические свойства нанокompозитов, получаемых диспергированием наполнителей в расплавах полимеров. *Трение и износ*, 2007, т.28, № 5, с. 500-524.
96. Охлопкова А.А., Виноградов А.В., Пинчук Л.С. Пластики наполненные ультрадисперсными неорганическими соединениями. *Гомель: ИММС НАН Беларуси*, 1999, 257 с.
97. Краснов А.П., Адериha В.Н., Афоничева О.В. и др. К вопросу о систематизации нанопопни- телей полимерных композитов. *Трение и износ*, 2010, т.31, №1, с.48-53.
98. Kozyrev Yu.P., Sedakova E.B. The effect of the process of directed aggregation of particles on the characteristics of polymer antifriction nanocomposites. *Journal of Machinery Manufacture and Reliability*, 2010, v. 39, no. 4, pp. 375-379.
99. Mittal V. Synthesis Techniques for Polymer Nanocomposites. *Weinheim: Wiley -VCH*, 2014, 314 p.
100. Treece M.A., Oberhauser J.P. Processing of polypropylene-clay nanocomposites: Single-screw extrusion with in-line supercritical carbon dioxide feed versus twin-screw extrusion. *Journal of Applied Polymer Science*, 2007, v. 103, no. 2, pp. 884-892.
101. Naumkin A. V., Krasnov A. P., Said-Galiev E. E., Volkov I. O., Nikolaev A. Yu., Afonicheva O. V. Khokhlov A. R. Carbon dioxide in the surface layers of ultrahigh molecular weight polyethylene. *Doklady Physical Chemistry*, 2008, vol. 419, issue 2, pp. 68-72.

102. Naumkin A.V., Krasnov A.P., Said-Galiev E.E. Carbon dioxide in the surface layers of ultrahigh molecular weight polyethylene. *Doklady Physikal Chemistry*, 2008, v.419, no. 5, pp. 641-645.
103. Crespilho F.N., Iost R.M., Travain S.A.Jr., Oliveira O.N., Zucolotto V. Enzyme immobilization on Ag nanoparticles/polyaniline nanocomposites. *Biosens. Bioelectron*, 2009, v.24, pp. 3073-3077.
104. Dallas P., Sharma V.K., Zboril R. Silver polymeric nanocomposites as advanced antimicrobial agents: Classifications, synthetic paths, applications, and perspectives. *Adv. Colloid Interface Sci.*, 2011, v.166, pp. 119-135.
105. Жубанов Б.А., Батырбеков Е.О., Искаков Р.М. Полимерные материалы с лечебными свойствами. Алматы: Комплекс, 2000, 217 с.
106. Юнусов Х.Э., Сарымсаков А.А., Рашидова С.Ш. Структура и свойства биоразлагаемых пленок карбоксиметилцеллюлозы, содержащих наночастицы серебра. *Высокомолекулярные Соединения*, 2014, т.56А, №3, с. 276-281.
107. Богданова Л.М., Кузуб Л.И., Джавадян Э.А. и др. Механические свойства эпоксидных композитов на основе наночастиц серебра, синтезированных in situ. *Высокомолекулярные соединения*, 2014, т.56А, № 3, с. 289-295.
108. Jang M.W., Kim J.Y., Ihn K.J. Properties of polypropylene nanocomposites containing silver nanoparticles. *J. Nanosci Nanotechnol.*, 2007, v. 7, no. 11, pp. 3990-3994.
109. Нуриев М.А., Магеррамов А.М., Шукюрова А.А. Электретные свойства наноструктурированных

- пленок политетрафторэтилена. *Пластические массы*, 2012, №10, с.7-9.
110. Chan K.L., Mariatti M., Lockman Z., Sim L.C. Effects of the size and filler loading on the properties of copper- and silver-nanoparticle-filled epoxy composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 2011, v.121, no. 6, pp. 3145-3152.
 111. Farahani R.D., Gagne M., Klemberg-Sapieha J.E., Theriault D. Electrically Conductive Silver Nanoparticles-Filled Nanocomposite Materials as Surface Coatings of Composite Structures. *Advanced Engineering Materials*, 2016, v. 18, no. 7, pp. 1189-1199.
 112. Кузнецов А.Е., Рычков Д.А. Электретный эффект в неполярных полимерах с элементсодержащими наноконструкциями на поверхности. *VI Всероссийский Межвуз. Конф. Молод. ученых, Санкт-Петербург*, 2009, вып.3, с. 82-87.
 113. Рычков А.А., Пак В.Н., Кузнецов А.Е., Рычков Д.А. и др. Эффект стабилизации электретного заряда в пленках тетрафторэтилена с химически модифицированной поверхностью. *Изв. РГПУ им. А.И.Герцена*, 2007, №7 (26), с. 137-142.
 114. Aly A.A., Zeidan E.B., Alshennawy A.A., El-Masry A.A., Wasel W.A. Friction and Wear of Polymer Composites Filled by Nano-Particles: A Review. *World Journal of Nano Science and Engineering*, 2012, v.2, pp. 32-39.
 115. Sawyer W.G., Freudenberg K.D., Bhimaraj P., Schadler L.S. A Study on the Friction and Wear Behavior of PTFE Filled with Alumina Nanoparticles. *Wear*, 2003, v.254, No. 5, pp. 573-580.

116. Li F., Hu K., Li J., Zhao B. The friction and wear characteristics of nanometer ZnO filled polytetrafluoroethylene. *Wear*, 2001, v. 249, no.10-11, pp. 877-882.
117. Алиева Р.В. Продукты полимеризации этилена и полимеризационно-наполненные анокомпози́ты, полученные в присутствии новых титан-фенолят-ных прекурсоров и различных сокатализаторов. *Пластические массы*, 2010, №12, с. 27-32.
118. Алиева Р.В., Азизов А.Г., Мартынова Г.С., Кахраманов Н.Т. и др. Металл-полимерные нанокомпози́ты на основе различных полиолефиновых матриц. *Перспективные материалы*, специальный выпуск 6, часть 2, 2008, с. 207-212.
119. Алиева Р.В., Кахраманов Н.Т., Мартынова Г.С. и др. Нанокомпози́ты на основе полимеризационно-наполненного полиэтилена продуктами метилалюмоксана. *VII Бакинская Международная Мамедалиевская Конференция по нефтехимии, посвященная 80-летию Института нефтехимических Процессов НАН Азербайджана*, 2009, с. 229-230.
120. Кахраманов Н.Т., Аббасов А.М. Химическая модификация полимеров. Баку: Элм, 2005, 334 с.
121. Кахраманов Н.Т., Багирова Ш.Р. Свойства нанокомпози́тов на основе стирольных пластиков. *Пластические массы*, 2015, № 3/4, с. 5-9.
122. Кравченко Т.П., Ермаков С.Н., Кербер М.Л. Научно-технические проблемы получения композиционных материалов на основе конструкционных термопластов. *Пластические массы*, 2010, №10, с. 32-37.

123. Липатов Ю.С. Физическая химия наполненных полимеров. М.: Химия, 1977, 304 с.
124. Сергеев Г.Б. Нанохимия. М.: МГУ, 2003, 345 с.
125. Алиева Р.В., Азизов А.Г., Кахраманов Н.Т. Способ получения металло-полимерных нанокомпозитов. *Патент Азербайджана*, İ2011 0058, 2011.
126. Кириченко Э.А., Дамаева А.Д., Алексеева А.А. Свойства наполненных АБС сополимеров. *Пластические массы*, 1984, №4, с. 60-64.
127. Ермаков С.Н., Кравченко Т.П. Молекулярные полимер-полимерные композиции. Некоторые аспекты получения. *Пластические массы*, 2003, №12, с. 21-25.
128. Lopez-Quintanilla M.L., Sanchez-Valdes S., Ramos-deValle L.F., Medellín-Rodríguez F.J. Effect of some compatibilizing agents on clay dispersion in PP-clay nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*, 2006, v. 100, no. 6, pp. 4748-4756.
129. Кахраманов Н.Т., Азизов А.Г. Влияние технологического режима литья под давлением на физико-механические свойства нанокомпозитов на основе стирольных пластиков. *Пластические массы*, 2014, № 9-10, с. 49-52.
130. Delva L., Ragaer K., Degrieck J., Cardon L. The Effect of Multiple Extrusions on the Properties of Montmorillonite Filled Polypropylene. *Polymers*, 2014, no. 6, pp. 2912-2927.
131. Farahanchi A., Boehm E., Orbey N., Malloy R. The Effect of ultra-high speed twin screw extrusion on ABS/ organoclay nanocomposite blend properties.

- Polymer Engineering & Science*, 2017, v. 57, pp. 60-68.
132. Lertwimolnun W., Vergnes B. Influence of screw profile and extrusion conditions on the microstructure of polypropylene/organoclay nanocomposites. *Polymer Engineering & Science*, 2007, v. 47, no. 12, pp. 2100-2109.
 133. Liang J.Z., Chen C.Y., Zou S.J., Tsui C.P., Tang C.J., Zhang S.D. Melt flow behavior of polypropylene composites filled with multi-walled carbon nanotubes during extrusion. *Polymer testing*, 2015, v. 45, pp. 41-46.
 134. Peltola P., Valipakka E., Vuorinen J., Syrjala S., Hanhi K. Effect of rotational speed of twin screw extruder on the microstructure and rheological and mechanical properties of nanoclay-reinforced polypropylene nanocomposites. *Polymer Engineering and Science*, 2006, v. 46, no. 8, pp. 995-1000.
 135. Stan F., Sandu L.I., Fetecau C. Effect of processing parameters and strain rate on mechanical properties of carbon nanotube-filled polypropylene nanocomposites. *Composites Part B: Engineering*, v. 59, 2014, pp. 109-122.
 136. Suplicz A., Szabo F., Kovacs J.G. Injection molding of ceramic filled polypropylene: The effect of thermal conductivity and cooling rate on crystallinity. *Thermochimica Acta*, v. 574, 2013, pp. 145-150.
 137. Treece M.A., Zhang W., Moffitt R.D., Oberhauser J.P. Twin-screw extrusion of polypropylene-clay nanocomposites: Influence of masterbatch processing, screw rotation mode, and sequence. *Polymer Engineering & Science*, 2007, v. 47, no. 6, pp. 898-911.

138. Treece M.A., Oberhauser J.P. Processing of polypropylene–clay nanocomposites: Single-screw extrusion with in-line supercritical carbon dioxide feed versus twin-screw extrusion. *Journal of Applied Polymer Science*, 2007, v. 103, no 2, pp. 884-892.
139. Villmow T., Potschke P., Pegel S., Haussler L., Kretzschmar B. Influence of twin-screw extrusion conditions on the dispersion of multi-walled carbon nanotubes in poly(lactic acid) matrix. *Polymer*, 2008, v. 49, pp. 3500-3509.
140. Zhu L., Xanthos M. Effects of process conditions and mixing protocols on structure of extruded polypropylene nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*, 2004, v. 93, no. 4, pp. 1891-1899.
141. Boran S., Kiziltas A., Kiziltas E.E., Gardner D.J., Rushing T.S. Nanoclay reinforced polyethylene composites: Effect of different melt compounding methods. *Polymer Engineering & Science*, 2017, v. 57, no. 3, pp. 324-334.
142. Li J., Ton-That M.T., Leelapornpisit W., Utracki L.A. Melt compounding of polypropylene-based clay nanocomposites. *Polymer Engineering & Science*, 2007, v.47, no. 9, pp. 1447-1458.
143. Mohan T. P., Kanny K. Effects of synthetic and processing methods on dispersion characteristics of nanoclay in polypropylene polymer matrix composites. *Materials Sciences and Application*, 2011, № 2, pp. 785-800.
144. Kracalik M., Laske S., Gschweitl M., Friesenbichler W., Langecker G.R. Advanced compounding: Extrusion of polypropylene nanocomposites using

- the melt pump. *Journal of Applied Polymer Science*, 2009, v. 113, no. 3, pp. 1422-1428.
145. Carneiro O.S., Covas J.A., Vergnes B. Experimental and theoretical study of twin-screw extrusion of polypropylene. *Journal of Applied Polymer Science*, 2000, v. 78, no. 7, pp. 1419-1430.
 146. Domenech T., Peuvrel-Disdier E., Vergnes B. Influence of Twin-Screw Processing Conditions on Structure and Properties of Polypropylene – Organoclay Nanocomposites. *International Polymer Processing*, 2012, v. 27, no. 5, pp. 517-526.
 147. Watzeels N., Durme K.V., Miltner H.E., Block C., Assche G.V., Mele B.V., Bogdanov B., Rahier H. Optimization of Extrusion Parameters for Preparing PCL-Layered Silicate Nanocomposites Supported by Modeling of Twin-Screw Extrusion. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2013, v.298, no .2, pp. 210-220.
 148. Gallant F.M., Bruck H.A., Bigio D.I., Mudalamane R., Oliveira P. Twin Screw Extrusion Processing of Nanocomposites. *Proceedings of the 2003 SEM Annual Conference & Exposition on Experimental and Applied Mechanics*, 2003, pp. 1-7.
 149. Takagia H., Asano A. Effects of processing conditions on flexural properties of cellulose nanofiber reinforced “green” composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2008, v. 39, no. 4, pp. 685-689.
 150. Dogan F. Polypropylene. *Rijeka: InTech*, 2012, 500 p.
 151. Karahaliou E.K., Tarantili P.A. Preparation of poly (acrylonitrile–butadienestyrene) / montmorillonite nanocomposites and degradation studies during

- extrusion reprocessing. *Journal of Applied Polymer Science*, 2009, v.113, no. 4, pp. 2271-2281.
152. Normand G., Peuvrel-Disdier E., Vergnes B. Matrix Degradation during High Speed Extrusion of Polypropylene/Clay Nanocomposites – Influence on Filler Dispersion. *International Polymer Processing*, 2016, v. 31, no. 4, pp. 508-516.
153. Normand G., Peuvrel-Disdier E., Vergnes B. Structuration of organoclay/polypropylene nanocomposites during twin screw extrusion process. *10 th Annual European Rheology Conference (AERC 2015)*, 2015, Nantes, France. pp.1.
154. La Mantia F.P., Mistretta M.C., Morreale M. Recycling and Thermomechanical Degradation of LDPE/Modified Clay Nanocomposites. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2014, v. 299, pp. 96-103.
155. Ess J.W., Hornsby P.R. Twin-screw extrusion compounding of mineral filled thermoplastics: Dispersive mixing effects. *Plast. Rubb. Process Appl.*, 1987, v. 8, pp. 147-15.
156. Olewnik E., Richert J. Effect of the compatibilizing agent on the structure, mechanical and thermal properties of polylactide filled with modified and unmodified montmorillonite. *Polymer Composites*, 2014, v. 35, no. 7, pp. 1330-1337.
157. Pludeman E.P. Interfaces in polymer matrix composites. *New York: Academic Press*, 1974, 316 p.
158. Тадмор К. Теоретические основы переработки полимеров. М.: Химия, 1984, 414 с.
159. Normand G., Peuvrel-Disdier E., Vergnes B. Attempts to Optimize the Dispersion State during Twin-Screw

- Extrusion of Polypropylene/Clay Nanocomposites. *International Polymer Processing*, 2017, v. 32, no. 1, pp.129-137.
160. Kenig S. Processing of Polymer Nanocomposites, *Publisher: Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG*, 2019, 517 p.
161. Barbas J.M., Machado A.V., Covas J.A. Processing Conditions Effect on Dispersion Evolution in a Twin-Screw Extruder: Polypropylene-Clay Nanocomposites. *Chemical Engineering & Technology*, 2014, v. 37, no. 2, pp. 257-266.
162. Lertwimolnun W., Vergnes B. Effect of processing conditions on the formation of polypropylene/organoclay nanocomposites in a twin screw extruder. *Polymer Engineering and Science*, 2006, v. 6, issue 3, pp. 314-323.
163. Normand G., Peuvrel-Disdier E., Vergnes B. Attempts to Optimize the Dispersion State during Twin-Screw Extrusion of Polypropylene/Clay Nanocomposites. *International Polymer Processing Journal of the Polymer Processing Society*, 2017, v.32, issue 1, pp. 129-137.
164. Кахраманлы Ю.Н., Азизов А.Г., Халилов Э.Н. Влияние концентрации сшивающего агента и гидрофобизаторов на физико-механические свойства полимеров. *Ученые записки, Национальная Авиационная Академия*, 2012, т.14, № 2, с. 30-36.
165. Кахраманов Н.Т., Садыхов И.М., Алиев А.М. Исследование влияния химического сшивания на физико-механические свойства ПЭВП. *Азербайджанский химический журнал*, 1983, №1, с. 66-69.

166. Липатов Ю.С. Межфазные явления в полимерах. Киев: Наукова Думка, 1980, 456 с.
167. Ahmed K., Raza N.Z., Habib F., Aijaz M., Afridi M.H. An investigation on the influence of filler loading and compatibilizer on the properties of polypropylene/marble sludge composites. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2013, v. 19, no. 6, pp. 1805-1810.
168. Akil H. Md., Rasyid M.F.A., Sharif J. Effect of Compatibilizer on Properties of Polypropylene Layered Silicate Nanocomposite. *Procedia Chemistry*, 2012, v. 4, pp. 65-72.
169. García-López D., Picazo O., Merino J. C., Pastor J.M. Polypropylene–clay nanocomposites: Effect of compatibilizing agents on clay dispersion. *European Polymer Journal*, 2003, v. 39, pp. 945–950.
170. Samsudin D., Ismail H., Othman N., Hamid Z.A.A. Comparative study of glut palmitate salt and polyethylene grafted maleic anhydride compatibilizer on the properties of silica filled high-density polyethylene composites. *Polymer Testing*, 2016, v. 52, pp. 104-110.
171. Kim D.H., Fasulo P.D., Rodgers W.R., Paul D.R. Structure and properties of polypropylene-based nanocomposites: Effect of PP-g-MA to organoclay ratio. *Polymer*, 2007, v. 48, no. 18, pp. 5308-5323.
172. Kroshefsky R. D., Price J.L., Mangaraj D. Role of Compatibilization in Polymer Nanocomposites. *Rubber Chemistry and Technology*, 2009, v. 82, no. 3, pp. 340-368.
173. Lopez-Quintanilla M.L., Sanchez-Valdes S., Ramos-deValle L.F., Medellín-Rodríguez F.J. Effect of

- some compatibilizing agents on clay dispersion in PP-clay nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*, 2006, v. 100, no. 6, pp. 4748-4756.
174. Torre L., Chieruzzi M., Kenny J.M. Compatibilization and development of layered silicate nanocomposites based of unsaturated polyester resin and customized intercalation agent. *Applied Polymer*, 2010, v.115, no. 6, pp. 3659-3666
 175. Lertwimolnun W., Vergnes B. Influence of compatibilizer and processing conditions on the dispersion of nanoclay in a polypropylene matrix. *Polymer*, 2005, v. 46, pp. 3462-3471.
 176. Wang Y., Chen F.B., Wu K.C. Twin-screw extrusion compounding of polypropylene/organoclay nanocomposites modified by maleated polypropylenes. *Journal of Applied Polymer Science*, 2004, v. 93, no. 1, pp. 100-112.
 177. Farahanchi A., Malloy R.A., Sobkowicz M.J. Extreme shear processing for exfoliating organoclay in nanocomposites with incompatible polymers. *Polymer*, 2018, v.145, pp. 117-126.
 178. Watanabe R., Hagihara H., Sato H. Structure-property relationships of polypropylene-based nanocomposites obtained by dispersing mesoporous silica into hydroxyl-functionalized polypropylene. Part 1: toughness, stiffness and transparency. *Polymer Journal*, 2018, v. 50, pp. 1057-1065.
 179. Marchant D., Jayaraman K. Strategies for optimizing polypropylene-clay nanocomposite structure. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2002, v.41, issue 25, pp. 6402-6408.
 180. Коротеев А.С., Ризаханов Р.Н. Нанотехнологии в космической технике. *Полет*, 2008, №8, с. 9-14.

181. Mülhaupt R., Stricker F. PP compounds as engineering materials. *Kunststoffe*, 1997, v. 87, pp. 482-486.
182. Kurahatti R.V., Surendranathan A.O., Kori S. A., Singh N., Ramesh Kumar A.V., Srivastava S. Defence Applications of Polymer Nanocomposite. *Defence Science Journal*, 2010, v. 60, no. 5, pp. 551-563.
183. Sadiku E.R., Agboola O., Mochane M., et al. The Use of Polymer Nanocomposites in the Aerospace and the Military/Defence Industries. *Polymer Nanocomposites for Advanced Engineering and Military Applications*, 2019, chapter 11, pp. 316-349.
184. Ramdani N. Polymer Nanocomposites for Advanced Engineering and Military Applications, *Publisher: IGI Global*, 2019, 435 p.
185. Колосова А.С., Сокольская М.К., Виткалова И.А., Торлова А.С., Пикалов Е.С. Наполнители для модификации современных полимерных композиционных материалов. *Фундаментальные исследования*, 2017, № 10-3, с. 459-465.
186. Тугов И.И., Кострыкина Г.И. Химия и физика полимеров: учебное пособие для вузов. М.: *Химия*, 1989, 432 с.
187. Бондалетова Л.И., Бондалетов В.Г. Полимерные композиционные материалы (часть 1): учебное пособие. Томск: *Изд-во Томского политехнического университета*, 2013, 118 с.
188. Ершова О.В., Ивановский С.К., Чупрова Л.В., Бахаева А.Н. Современные композиционные материалы на основе полимерной матрицы. *Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований*, 2015, № 4–1, с. 14-18.

189. Классификация и виды наполнителей [Электронный ресурс] сайт – URL: <http://samm.ru/spravochnik-aterialov/napolniteli/klassifikatsiya-i-vidy.html> (дата обращения: 07.12.2019).
190. Кошелев Ф.Ф., Корнев А.Е., Буканов А.М. Общая технология резины. М.: Химия, 1978, 528 с.
191. Корнев А.Е., Буканов А.М., Шевердяев О.Н. Технология эластомерных материалов: Учеб. для вузов, М.: Эксим, 2000, 288 с.
192. Наполнители для полимерных композиционных материалов. Справочное пособие; Пер. с англ. (Под редакцией П.Г.Бабаевского, Д.В.Милевски).-М.:Химия, 1981, 736 с.
193. Мельниченко М.А., Ершова О.В., Чупрова Л.В. Влияние состава наполнителей на свойства полимерных композиционных материалов. *Молодой ученый*, 2015, №16, с. 199-202.
194. Мосин О.В. Шунгит – природный нанотехнологический материал [Электронный ресурс]. Nano News Net: Сайт о нанотехнологиях № 1 в России. – URL: <http://www.nanonewsnet.ru/articles/2008/shungit-prirodnyi-nanotekhnologicheskii-material> (дата обращения: 22.11.2019).
195. Ивановский С.К., Мельниченко М.А. Использование дисперсных наполнителей для создания композиционных материалов на основе полимерной матрицы. *Молодой ученый*, 2015, № 15(95), с. 91-93.

196. Попова Л.А., Прокопчук Н.Р., Яценко В.В. Влияние наполнителей на стабилизационную устойчивость композиций полиэтилена. *Труды БГТУ. Серия 2: Химические технологии, биотехнология, геоэкология*, 2009, №4, с. 109-112.
197. Ананьева Л.Г. Минералогия. Класс силикатов. Учебное пособие, *Томск: ТПУ*, 2011, 77 с.
198. Шульц М.М. Силикаты в природе и практике человека. *Соросовский образовательный журнал*, 1997, №8, с. 45.
199. Гладун В.Д., Акатьева Л.В. и др. Получение ксонотлита и перспективы его применения. *Химическая технология*, 2000, №11, с. 2-9.
200. Булах А.Г., Золотарев А.А., Кривовичев В.Г. Общая минералогия: Учебник. Изд. 4-е, *М.:Академия*, 2008, 416 с.
201. Сендеров Э.Э., Петрова В.В. Современное состояние проблемы природных цеолитов. *М: ВИНТИ.*, Т.8, 1990, 142 с.
202. Обзор рынка природных цеолитов в СНГ. 4-ое издание, ИнфоМайн исследовательская группа, Москва, 2016, 140 с.
203. Амиров С.Т. Цеолиты Азербайджана. Баку: Элм, 2004, 221 с.
204. Челищев Н.Ф., Беренштейн Б.Г., Володин В.Ф. Цеолиты – новый тип минерального сырья. *М.: Недра*, 1987, 176 с.
205. Lee J.Y., Shim M.J., Kim S.W. (2004). Effect of Natural Zeolite on the Mechanical Properties of Epoxy Matrix. *Polymer Engineering and Science*, 1999, v. 39, issue 10, pp. 1993-1997.

206. Macko T., Pasch H., Denayer J. F. Adsorption of Polypropylene from Dilute Solutions on a Zeolite Column *Packing. Polymer Science and Technology*, 2005, v. 28(1), pp. 59-64.
207. Basalp D., Tihminlioglu F. The effects of natural zeolite and silane coupling agents on melting and crystallization behaviour of polypropylene. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2008, v. 94, issue 3, pp. 757-765.
208. Özmihçi F., Balköse D., Ülkü S. Natural zeolite polypropylene composite film preparation and characterization. *Applied Polymer Science*, 2001, v. 82, issue 12, pp. 2913-2921.
209. Kajtár D.A., Kenyó C., Renner K., Móczó J., Fekete E., Röhnke C., Pukánszky B. Interfacial interactions and reinforcement in thermoplastics/zeolite composites. *Composites Part B: Engineering*, 2017, v. 114, pp. 386-394.
210. Zaharri N., Othman N. Optimization of zeolite as filler in polypropylene composite. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 2010, v. 29, issue: 14, pp. 2211-2226.
211. Boon Peng Chang, Hazizan Md Akil and Ramdziah Md. Nasir, Mechanical and Tribological Properties of Zeolite-reinforced UHMWPE Composite for Implant Application, *Procedia Engineering*, 2013, v. 68, pp. 88-94.
212. Kodál M., Demirhan E. Effect of clinoptilolite filler on the physical and mechanical properties of polypropylene. *Polymer Composites*, 2013, v. 34, issue 8, pp. 1396-1403.

ГЛАВА II. СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИОЛЕФИНОВ И МИНЕРАЛЬНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ

Интерес к созданию полимерных композиционных материалов неуклонно возрастает, поскольку открываются возможности получения новых материалов, сочетающих в себе ряд ценных эксплуатационных и технологических характеристик. Известно, что свойства любого материала зависят от его химического состава и структуры, поэтому исследование структурной организации полимеров имеет первостепенное значение при разработке новых композиционных материалов.

В данной главе освещены вопросы, касающиеся закономерностей процессов структурообразования наполненных полимерных систем, преимущественно рассмотрены результаты исследования влияния различных минеральных наполнителей на структурные особенности и физико-механические характеристики полимерных композитов на основе термопластичных сополимеров этилена с пропиленом: статистического сополимера пропилена (рандом сополимер) (РСП) и блок-сополимера пропилена (БСП).

Южно Коре́йский промышленный рандом сополимер – статистический сополимер пропилена марки RP2400 (РСП) обладает следующими свойствами: разрушающее напряжение – 28.5 МПа, относительное удлинение – 600%, индекс расплава – 0.36 г/10 мин, теплостойкость по Вика – 149°C, степень кристалличности – 37 %.

РСП имеет кристаллическую структуру. Существует две разновидности статистического сополимера – прозрачный и непрозрачный. Прозрачный сополимер используется для изготовления тонкостенного упаковочного материала для пищевых продуктов, пленок для ламинирования, листов. Непрозрачный сополимер используется для производства труб и фитингов для систем горячего водоснабжения.

РСП обладает следующими основными эксплуатационными свойствами:

- Климатическая и химическая стойкость: при высоких температурах к щелочам, кислотам, растворам солей, растительным и минеральным маслам; при комнатной температуре – к органическим растворителям; имеет низкое влагопоглощение. Благодаря этим свойствам, все изделия из данного материала могут долго находиться в жидких агрессивных средах и совершенно неопасны при контакте с продуктами.
- Температурный режим: max температура – до сорока градусов, температура плавления – сто семьдесят градусов.
- Электроизоляция: РСП имеет хорошие электроизоляционные свойства, но хуже, чем гомополимер и блок-сополимер.
- Механические свойства: РСП по жесткости и ударопрочности находится между гомополимером и блок-сополимером.

Статистический сополимер полипропилена достаточно прост в переработке, при введении определенных добавок (рециклата) физико-механические свойства полипропилена не изменяются.

Блок-сополимер пропилена марки НВ240Р (БСП) со обладает следующими свойствами: разрушающее

напряжение – 25.6 МПа, относительное удлинение – 200%, индекс расплава – 0.61 г/10 мин, теплостойкость по Вика – 148°C, степень кристалличности – 56%.

БСП – это цепочка молекул пропилена, прерывающаяся цепочкой этилен-пропилен сополимера. Для его производства требуется второй реактор. Блок-сополимеры пропилена с этиленом производятся в виде, однородных по цвету, гранул. Они имеют: высокую ударную прочность (при низких температурах) и высокую эластичность; повышенную долговременную термическую стабильность; стойкость к термоокислительному разрушению во время производства и переработки полипропилена, а также при эксплуатации изделия из него. Благодаря кристаллической структуре БСП представляет достаточно экономичный конструкционный термопластик, использующийся для выпуска корпусных деталей оргтехники, бытовой и электротехники, а также в автомобильной промышленности (корпуса бампера, аккумуляторов и др.). Наряду с этим, БСП широко применяется при производстве товаров народного потребления – садовой и офисной мебели, одноразовой посуды, тонкостенных и промышленных контейнеров, упаковки для замороженных продуктов, игрушек, медицинских изделий.

БСП обладает следующими эксплуатационными свойствами:

- Климатическая и химическая стойкость: при высоких температурах – к щелочам, кислотам, растворам солей, растительным и минеральным маслам; при комнатной температуре – к органическим растворителям; БЭП имеет низкое влагопоглощение. Благодаря этим свойствам, все изделия из данного материала могут стерилизоваться, долго находиться в

жидких агрессивных средах и совершенно неопасны при контакте с продуктами.

- Температурный режим: максимальная температура – до 140°C, температура плавления – 170°C. БСП морозостоек (модифицированные марки эксплуатируются при температуре ниже минус сорок градусов, немодифицированные марки – до минус тридцати градусов).
- Электроизоляция: некоторые марки имеют электрическую прочность более 100 кВ/мм.
- Механические свойства: БСП обладает значительной ударопрочностью, пониженными твердостью и жесткостью, повышенной износостойкостью.

Самый распространенный метод модификации БСП - это придание ему антистатического свойства с помощью специальных антистатических добавок. Эти добавки не дают налипать пыли на изделия из данного материала. Благодаря введению таких добавок, как нуклеаторы БСП становится прозрачным, что позволяет значительно расширить ассортимент изделий, производимых из данного вида полипропилена.

Введение добавок – антипиренов придает БСП огнестойкость и существенно расширяет сферу его применения. Наиболее типичной областью применения огнестойкого полипропилена является электротехника. БСП достаточно прост в переработке, при введении определенных добавок (рециклата) физико-механические свойства полипропилена не изменяются.

Важно было выяснить влияние наполнителя и типа полимерной основы на процессы, протекающие в межфазной зоне, в совокупности, предопределяющие основные физико-механические свойства композита. Для принятия

комплекса мер, направленных на улучшение механических свойств полимерных нанокомпозитов, полученных на основе стандартных наполнителей, широкое место уделено способу получения композитов: в растворном режиме или смешением в расплаве.

В этой главе приводятся в основном данные по оценке структуры и свойств полимерных нанокомпозитов, полученных на основе РСП и БСП и стандартных минеральных наполнителей, а также дается подробный анализ структуры и физико-механических характеристик композитов на основе РСП и БСП, а также наполнителей – природных минералов везувиана и клиноптилолита, полученных из Айдагского и Кедобекского месторождений Азербайджана.

2.1. Структура и физико-механические свойства полимерных нанокомпозитов на основе сополимеров пропилена и стандартных минеральных наполнителей

Анализ современного состояния проблемы показывает, что создание новых типов полимерных конструкционных материалов с использованием традиционных приемов наполнения полимерных матриц традиционными дисперсными наполнителями (частицы микронного и субмикронного уровня дисперсности, непрерывные и рубленые волокна и т.п.) в значительной степени исчерпало себя в плане достижения нового уровня эксплуатационных свойств. Новые прорывные решения могут быть достигнуты только на пути использования принципов нанотехнологий, то есть переходом к нанодисперсному состоянию усиливающих компонентов. В этом случае становится важнейшей такая характеристика диспергируемого

материала, как межфазная поверхность, вклад которой в модификацию свойств полимерных материалов становится столь существенным, что приводит к радикальным и неаддитивным усилениям тех или иных функциональных характеристик.

Между тем, совершенно очевидно, что для успешного и направленного создания нового класса композиционных материалов необходимо тщательное и всестороннее изучение как структуры наполнителя в композите (форма частиц, их размеры, взаимное расположение в пространстве матрицы), так и полимерной матрицы (формирование упорядоченных структур разного уровня, учёт взаимодействия на границе раздела фаз, выявление связи между структурой полимера и свойствами композиционного материала в целом). Помимо этого, важнейшей проблемой является разработка способа равномерного распределения и дезагломерирования частиц наполнителя в матрице полимера, поскольку именно морфология композиции является первостепенным фактором, влияющим на свойства конечного материала.

В связи с этим в данном разделе будем рассмотреть влияние концентрации, размера частиц и типа стандартного наполнителя и полимерной основы на процессы, связанные с формированием надмолекулярной структуры и конечных свойств нанокompозитов на их основе.

В качестве стандартного минерального наполнителя использовали кварцевую муку, мел, цемент.

Цемент – искусственное неорганическое гидравлическое вяжущее вещество. Один из основных строительных материалов. Формула химического состава готовой смеси выглядит следующим образом: 67% CaO, 22% SiO₂,

5% Al_2O_3 , 3% Fe_2O_3 и 3% другие элементы. Размер частиц меняется в интервале 107 - 400 нм.

Кварцевая мука – типический химический состав: SiO_2 (99.46%), Fe_2O_3 (0.048%), Al_2O_3 (0.21%), TiO_2 (0.027%), CaO (0.021%). Насыпная плотность 653 кг/м³. Средний размер частиц 50-100 нм. Кварц молотый пылевидный производится путем помола химически чистого, природного жильного кварца до тонкодисперсного состояния. Кварц пылевидный имеет степень помола 60 микрон, производится согласно ГОСТу 9077-82.

Мел – разновидность известняка, осадочная горная порода органического (зоогенного) происхождения, состоящая из скрытокристаллического кальцита. Имеет белый цвет, мягкая и рассыпчатая, растворимая в воде. Основу химического состава мела составляет карбонат кальция с небольшим количеством карбоната магния, но обычно присутствует и некарбонатная часть, в основном оксиды металлов. В меле обычно находится незначительная примесь мельчайших зёрен кварца. Мел нашёл широкое применение в качестве дисперсного наполнителя для полимерных композиций. Средний размер частиц мела, использованного в исследовании составляет 200-400 нм.

2.1.1. Структура и свойства нанокомпози́тов на основе рандом сополимера пропи́лена и стандартных минеральных наполнителей

В процессе смешения РСП с минеральными наполнителями обнаружена способность мелкодисперсных частиц, оказывать селективное влияние на процесс формирования и роста гетерогенных центров зародышеобразования и кристаллизации в полимерной матрице. За основу были

приняты минеральные наполнители наноразмерного уровня. При этом, в зависимости от типа наполнителя процесс формирования этих центров может протекать по различным механизмам. Ясно, что в этом случае определяющую роль играет сродство или совместимость минерального наполнителя с полимерной матрицей. Как будет показано ниже, последнее обстоятельство существенным образом влияет на изменение прочностных свойств полимерных композитов. В результате экспериментальных исследований нами было установлено, что введение структурообразователей в состав наполненных композиций оказывает заметное влияние практически на все их прочностные и реологические свойства.

В данном случае в качестве структурообразователя использовали ализарин с наноразмерными частицами 14-95 нм.

Ализарин (1,2-дигидроксиантрахинон) – органическое соединение с молекулярной массой 240.20, производное антрахинона с химической формулой $C_{14}H_8O_4$. Используется как краситель, также находит применение в аналитической химии как индикатор. Температура плавления 562 К, а температура кипения 703 К.

А в качестве агента смазки использовали стеарат цинка с размером частиц в пределах 10-85 нм.

Стеарат цинка – представляет собой однородный тонкий, мягкий аморфный порошок белого цвета. Химическая формула:



Физико-химические показатели стеарата цинка:

- Плотность: 1.1 г/см³;
- Температура плавления не менее 110 °С;
- Температура вспышки: 277 °С;

- Температура самовоспламенения: 420 °С;
- Не растворяется: в воде, кетонах, эфирах;
- Растворяется в бензоле;
- Растворяется в этаноле;
- Растворяется в толуоле и метаноле;
- Частично растворяется в разбавленных минеральных кислотах;
- Мелкодисперсные частицы в воздухе образуют взрывоопасные смеси;
- Горюч. В огне выделяет раздражающие или токсичные пары (газы, включая оксид цинка).

Стеарат цинка является поверхностно-активным веществом. Применяется в качестве активатора вулканизации и пластификатора резин. Особенно рекомендуется для изготовления прозрачных резин. Применяется также для пластификации резиновых смесей. Используется в качестве припудривателя для предотвращения слипания резиновых смесей и изделий. Антиблокирующая смазка в производстве каучуков. Дозировка стеарата цинка при использовании в качестве активатора вулканизации и пластификатора резин 2 - 5%масс.

Стеарат цинка используется в качестве смазывающего агента при переработке целого ряда пластмасс. Является термо- и свето стабилизатором изделий из ПВХ, обычно вводится совместно со стеаратами кальция, свинца, бария, кадмия (при производстве линолеума, искусственных кож, обувных пластикатов, упаковочной пленки и т.д.). Дозировка при использовании в композициях пластмасс 0.1 - 1%масс.

В производстве пресс-порошков стеарат цинка используется в качестве смазывающего вещества, предотвращает прилипаемость пресс-материалов к валкам,

шнекам в процессе изготовления и к формам при переработке в изделия. Уплотняющая смазка в сложноэфирных пропитках для листовых формовочных материалов, стеклонаполненных премиксов и т.п.

Важно было выявить, каким образом ализарин и стеарат цинка оказывают влияние на процесс формирования надмолекулярной структуры и изменение прочностных характеристик нанокompозитов на основе РСП. Становится очевидным, что в рассматриваемом случае речь идет о формировании мелкосферолитной надмолекулярной структуры композитного материала.

В процессе исследования нанокompозитов на основе РСП и стандартных минеральных наполнителей, представлялось интересным выявить оптимальные концентрации компонентов смеси, способствующие получению относительно прочных композитных материалов. При этом в задачу исследования входило проанализировать влияние структурообразователей на свойства наполненных полимерных композитов. Отсутствие систематических исследований по установлению влияния многофункциональных структурообразователей органического происхождения на структурные особенности и свойства наполненных полимерных композитов выдвигало необходимость проведения углубленных исследований в этом направлении.

И, как будет показано ниже, эффективность единовременного использования ряда добавок оказывает суммарное положительное воздействие (эффект синергизма) на свойства полимерного композита. При этом, механизм сосуществования компонентов в граничных областях межфазной области предопределяется, как физическими, так и физико-химическими формами взаимодействия, в системе «добавка-полимер-наполнитель» [1-4].

Для более полной интерпретации обнаруженных закономерностей обратимся к результатам экспериментальных исследований, приведенных в таблице 2.1. В этой таблице приводятся результаты исследования влияния ряда минеральных наполнителей и их концентраций на физико-механические свойства композитов на основе РСП. При этом в качестве стандартных наполнителей использовали цемент, кварцевую муку и мел с наноразмерными частицами в пределах 10-105 нм. Как видно из этой таблицы, введение таких наполнителей, как цемент, кварцевая мука и мел (без ингредиентов) способствует постоянному росту модуля упругости по изгибу. Что касается разрушающего напряжения, то максимальные значения ее показателей приходится на долю образцов с 5-10 %масс. содержанием наполнителя. Дальнейшее увеличение концентрации указанных наполнителей приводит к закономерному снижению разрушающего напряжения композитов, относительного удлинения и показателя текучести расплава (ПТР) образцов.

Снижение прочности высоконаполненных композитов в процессе одноосного растяжения, свидетельствует о сложных процессах, протекающих в межсферолитном пространстве [5]. Мы не исключаем, что при малых концентрациях частиц наполнителя (5-10%масс.), последние большей частью участвуют в формировании гетерогенных центров кристаллизации [6, 7]. Дальнейшее увеличение концентрации наполнителя способствует тому, что в процессе кристаллизации из расплава и роста кристаллов избыток частиц выталкивается в межсферолитное аморфное пространство. Накапливаясь в этом пространстве, частицы наполнителя снижают конформационную подвижность «проходных цепей», увеличивают жесткость

Таблица 2.1. Состав и физико-механические свойства наполненных композитов на основе РСП, содержащих 1%масс. ализарина и 1%масс. стеарата цинка

№	Состав композита, %масс.	Разрушающее напряжение, МПа	Модуль упругости при изгибе, МПа	Относительное удлинение, %	ПТР, г/10 мин
1	РСП	28.5	975	600	0.36
2	РСП+ал	29.8	1001	750	1.56
3	РСП+сц	29.1	988	680	2.98
4	РСП+ал+сц	30.4	1006	780	3.11
5	РСП+5 ц	31.3	1010	560	0.44
6	РСП+5 ц+ал+сц	32.2	1028	640	1.94
7	РСП+10 ц	31.5	1025	320	0.35
8	РСП+10 ц+ал+сц	34.6	1176	510	1.98
9	РСП+20 ц	24.0	1075	85	0.25
10	РСП+20 ц+ал+сц	32.3	1198	250	1.85
11	РСП+30 ц	22.8	1080	25	не течет
12	РСП+30 ц+ал+сц	24.6	1215	125	0.95
13	РСП+5 км	29.8	1015	240	0.35
14	РСП+5 км+ал+сц	31.4	1022	525	2.04
15	РСП+10 км	27.0	1020	180	0.30
16	РСП+10 км+ал+сц	30.8	1132	295	1.84
17	РСП+20 км	22.6	1040	70	0.11
18	РСП+20 км+ал+сц	27.3	1155	110	1.92
19	РСП+30 км	20.8	1050	35	не течет
20	РСП+30 км+ал+сц	24.5	1175	70	0.73
21	РСП+5 мел	27.1	980	495	0.37
22	РСП+5 мел+ал+сц	30.3	1035	210	2.01
23	РСП+10 мел	25.8	1000	315	0.20
24	РСП+10 мел+ал+сц	27.9	1121	145	1.72
25	РСП+20 мел	19.8	1010	95	0.12
26	РСП+20 мел+ал+сц	24.7	1123	105	1.45
27	РСП+30 мел	18.2	1015	15	не течет
28	РСП+30 мел+ал+сц	22.6	1155	65	0.69

Сокращения по таблице: ализарин – ал, стеарат цинка – сц, цемент – ц, кварцевая мука – км.

аморфной области, что незамедлительно сказывается на ухудшении прочности и относительного удлинения полимерных композитов. В данном случае проходные цепи представляют собой макроsegmenty, макромолекулы которых принимают одновременное участие в формировании нескольких кристаллических образований. Принимая во внимание сложность и недостаточную освещенность этой проблемы в литературе, в данном разделе мы попытались показать, насколько существенной бывает роль многофункциональных структурообразователей в изменении основных физико-механических свойств полимерных композитов и в смешиваемости компонентов смеси.

Согласно данным таблицы 2.1 введение ализарина и стеарата цинка способствует также повышению ПТР нанокомпозитов. Подобные результаты исследования подтверждают сам факт формирования первичных структурных образований «агломератов» макроцепей еще в расплаве полимеров. Существование этих структурных образований является доказательством того, что в процессе охлаждения и кристаллизации расплава агломераты макроцепей перерождаются в гетерогенные центры зародышеобразования. Введение вышеуказанных ингредиентов в состав наполненных композитов приводит к существенному улучшению их свойств. Попарно сравнивая образцы наполненных композитов с ингредиентами и без них можно установить, что максимальное повышение модуля упругости на изгиб составляет 22-25%, разрушающего напряжения 15-21%, а ПТР возрастает в 4.0-4.8 раза. Есть основание полагать, что чем меньше размер сферолита, тем меньше дефектности в кристаллических образо-

ваниях и тем больше вероятность равномерного диспергирования частиц наполнителя в межсферолитном пространстве и в целом по всему объему полимерной матрицы.

Принимая во внимание сложность и недостаточную изученность рассматриваемой проблемы, представлялось интересным осуществить поэтапное исследование закономерностей изменения структуры и свойств полимерных композитов в зависимости от типа наполнителя и структурообразователя. Следует отметить, что в литературе часто стеарат цинка представляют только, как агент смазки, улучшающий переработку полимерных композитов, но при этом не раскрываются основные причины улучшения качества изделий, получаемых с участием этого ингредиента. В то же время, ализарин известен, как краситель и поэтому практически не рассматривался в качестве структурообразователя в полимерных композитах.

Следует принять к сведению также, что стеарат цинка при температуре 130°C плавится и, распределяясь в полимерном объеме при температуре переработки сополимеров пропилена (свыше 190°C), может, как поверхностно-активное вещество (ПАВ), обволакивать поверхность частиц наполнителя. Поэтому, не исключено, что стеарат цинка проявляет multifunctional свойства и действует не только, как агент смазки, а подобно ПАВ, в какой-то мере, способствует «аппретированию» поверхности частиц наполнителя и улучшению ее совместимости с полимерной основой. Это обстоятельство, собственно, появляется на улучшении прочностных свойств и ПТР исследуемых композитов. Повышение текучести расплава образцов объясняется тем, что создаются благоприятные условия для агрегатного течения расплава и обеспечения

их максимального пристенного скольжения в присутствии стеарата цинка.

С учетом природы наполнителя и полимера и их взаимного диспергирования процесс выбора оптимального соотношения компонентов в полимерной матрице может быть связан с определенными трудностями. В ряде случаев это обстоятельство обусловлено многообразием подходов к интерпретации обнаруженных закономерностей [6,8]. В зависимости от типа и концентрации наполнителя и структурообразователя, последние оказывают заметное структурирующее воздействие на полимерную основу, как в твердом, так и в вязкотекучем состояниях.

Как видно из таблицы 2.1, раздельное введение по 1% масс. ализарина и стеарата цинка в состав РСП приводит к некоторым изменениям его качественных характеристик. Так, например, в этом случае обеспечивается значительное повышение всех прочностных характеристик нанокомпозитов на основе РСП. Ясно, что такое существенное улучшение качественных характеристик РСП можно интерпретировать, основываясь, в первую очередь, на особенностях формирования мелкосферолитной надмолекулярной структуры. Именно эту особенность совместного участия ализарина и стеарата цинка в направлении улучшения качества РСП, можно рассматривать, как «эффект синергизма». Поэтому, в наших дальнейших исследованиях во всех наполненных композитах РСП эти ингредиенты вводились в расплав одновременно в количестве по 1% масс. Введение структурообразователей в состав РСП способствует не только улучшению прочности, но и относительного удлинения композитов. Полученные результаты позволяют утверждать, что подобный эффект

может быть связан только с формированием бездефектной мелкосфероолитной надмолекулярной структуры.

Для наглядности обратимся к рисунку 2.1, где приводится схематическое изображение процесса формирования мелкосфероолитной структуры в наноккомпозитах. Согласно приведенной схеме, предполагается, что введение ализарина способствует образованию мелкосфероолитной надмолекулярной структуры. В этом случае мелкосфероолитная структура способствует, во-первых, увеличению числа сфероолитов и, во-вторых, росту числа «проходных» макроцепей в единице микрообъема, что в совокупности приводит к более равномерному перераспределению избытка наночастиц в межсфероолитном пространстве.

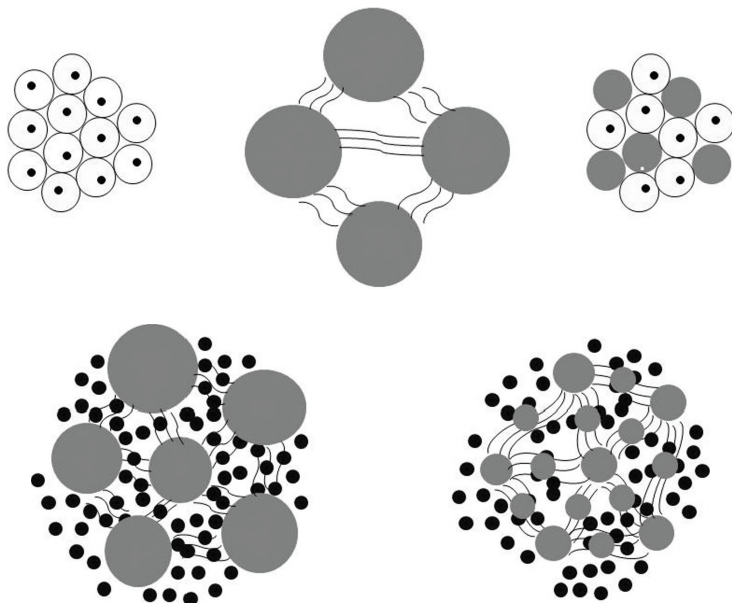


Рисунок 2.1. Схематическое изображение процесса формирования мелкосфероолитной надмолекулярной структуры у наноккомпозитов

Можно утверждать, также, что эти обстоятельства способствуют более равномерному перераспределению наночастиц в межсферолитном пространстве и, как следствие уменьшению их количества в единице микрообъема, сопровождаемое увеличением конформационной подвижности макроsegmentов и улучшением относительного удлинения рассматриваемых образцов [9, 10].

Для подтверждения данных относительно формирования надмолекулярной структуры нанокомпозитов обратимся к результатам физико-химических исследований с использованием рентгенфазового и ИК-спектрального анализов и СЭМ-снимков. На рисунке 2.2 и 2.3 приводятся ИК-спектры цемента и наполненного цементом нанокомпозита на основе РСП. Из сопоставительного анализа ИК-спектров можно установить, что после введения цемента в состав РСП наблюдается смещение характерных полос

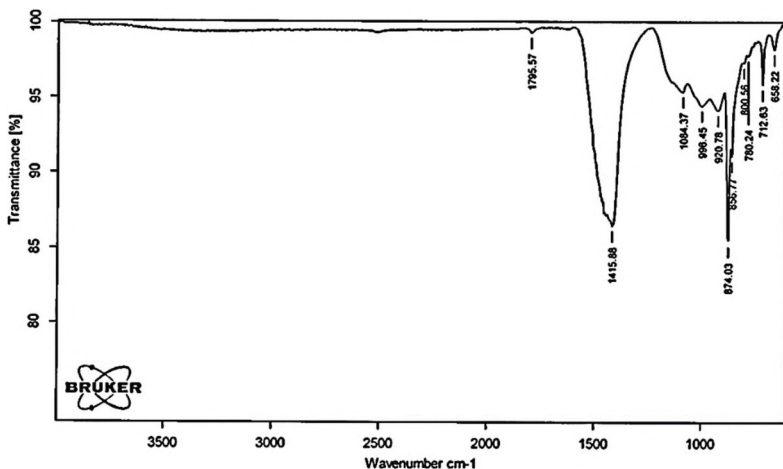


Рисунок 2.2. ИК-спектр цемента

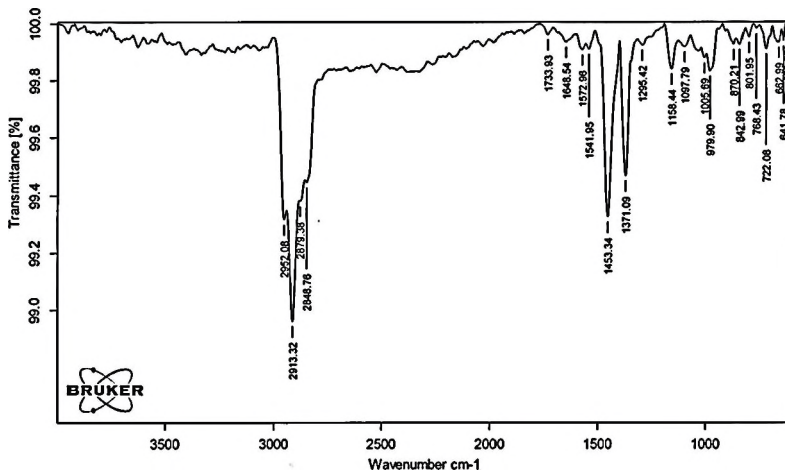


Рисунок 2.3. ИК-спектр нанокompозита PCП+10% масс. цемент

поглощения цемента 874 и 1415 см^{-1} в область поглощений 870 и 1453 см^{-1} .

Аналогичные результаты были получены при анализе рентгенограмм цемента и цементонаполненного нанокompозита PCП (рисунок 2.4 и 2.5). Так, например, зафиксированные характерные рефлексy в цементе с 2θ – 26.7 , 29.7 , 32.3 , 34.0 смещаются соответственно в область 2θ – 25.6 , 28.7 , 33.2 и 34.5 [11, 12].

Такое заметное смещение полос поглощения и рефлексов цемента в процессе наполнения полимерной матрицы однозначно свидетельствует в пользу того, что на поверхности наночастиц имеет место ориентация макроцепей PCП, способствующая увеличению адгезионного контакта между адгезивом и субстратом. Увеличение адгезионного контакта между адгезивом и субстратом

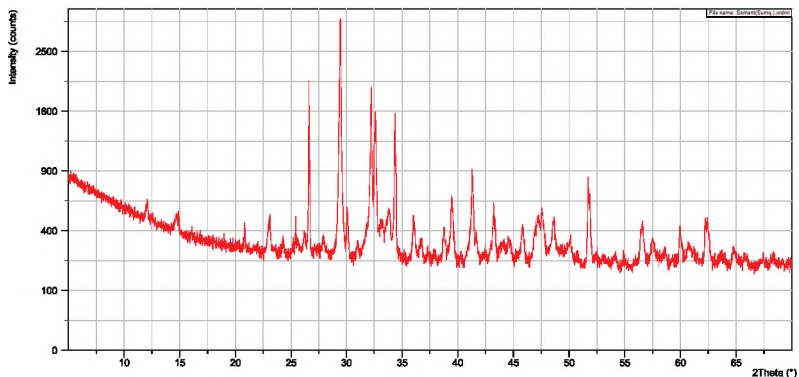


Рисунок 2.4. Рентгенфазовый анализ структуры цемента

играет существенную роль в обеспечении прочности адгезионного соединения. Увеличение адгезионной прочности приводит к увеличению прочности композита.

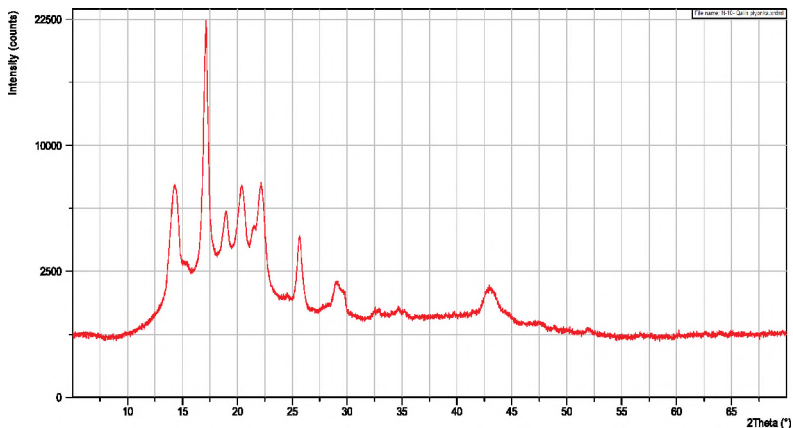


Рисунок 2.5. Рентгенфазовый анализ структуры нанокompозита РСП+10% масс. цемент

В таблице 2.2 приводятся результаты исследования влияния типа и концентрации наполнителя и ализарина на

теплостойкость и температуру начала кристаллизации полимерных композитов. Анализируя данные, приведенные в этой таблице можно констатировать, что используемые структурообразователи оказывают заметное влияние на величину температуры начала кристаллизации композитов. Совместное использование рассматриваемых ингредиентов – ализарина и стеарата цинка еще раз подтвердило существование эффекта «синергизма», выражающийся в повышении температуры начала кристаллизации композитов на 5-7°C [13]. Характерно, что и сам наполнитель (кроме мела) проявляет структурообразующий эффект, выражающийся в повышении температуры начала кристаллизации полимерных композитов [14]. Как видно из этой таблицы, наиболее подверженными к изменению температуры начала кристаллизации являются образцы, в которых в качестве наполнителя используется цемент и кварцевая мука. Изменение температуры начала кристаллизации полимерного композита возможно только в том случае, когда инородная мелкодисперсная частица органического или минерального происхождения способна формировать гетерогенные центры кристаллизации.

Таким образом, в наполненных полимерных композитах возможно сосуществование двух типов центра зародышеобразования: гомогенных и гетерогенных. На наш взгляд, гомогенные центры – это возникшие в расплаве полимера в результате термофлуктуационных изменений первичные микрокристаллические образования на уровне «самоориентированных сегментов» макроцепей. В процессе дальнейшего охлаждения эти микроориентированные участки перерастают в более крупные кристаллические образования – сферолиты. По данным, приведенным в

Таблица 2.2. Влияние структурообразователей и минеральных наполнителей на теплостойкость и температуру кристаллизации РЭП

№	Состав композита, % масс.	Температура начала кристалли- зации, °С	Теплостой- кость по Вика, °С
1	РСП	141	125
2	РСП+1 ал	144	125
3	РСП+1 сц	142	125
4	РСП+ал+сц	146	125
5	РСП+5 ц	142	127
6	РСП+5 ц+ал+сц	147	128
7	РСП+10 ц	143	129
8	РСП+10 ц+ал+сц	147	130
9	РСП+5 км	143	127
10	РСП+5 км+ал+сц	148	129
11	РСП+5 мел	141	125
12	РСП+5 мел+ал+сц	142	126

Сокращения по таблице: ализарин – ал, стеарат цинка – сц, цемент – ц, кварцевая мука – км.

таблице 2.2, гетерогенные центры зародышеобразования формируются с участием твердых инородных частиц при относительно более высоких температурах, чем гомогенные. Совершенно очевидно, что в процессе переработки полимеров методами экструзии или литья под давлением, процесс охлаждения изделий сопровождается вначале образованием гетерогенных, а затем уже гомоген-

ных центров кристаллизации [6, 8]. Ясно, что с увеличением числа центров кристаллизации возрастает общая скорость кристаллизации полимерного композита из расплава, что является весьма определяющим технологическим фактором, влияющим на ускорение процесса формования изделия в результате охлаждения в прессформе литьевой машины.

Из таблицы 2.2 видно, что введение ализарина и стеарата цинка не оказывает влияние на изменение теплостойкости нанокомпозитов РСП. Однако, введение цемента и кварцевой муки вместе с ингредиентами способствует увеличению теплостойкости образцов на 4-5°C. В случае использования мела в качестве наполнителя эффект увеличения теплостойкости и температуры начала кристаллизации в нанокомпозитах практически не просматривается. Обнаруженные закономерности в изменении свойств нанокомпозитов свидетельствуют об инертности мела по отношению к ингредиентам и недостаточной его адгезии с полимерным связующим.

2.1.2. Структура и свойства нанокомпозитов на основе блок сополимера пропилена и стандартных минеральных наполнителей

Совершенно очевидно, что перед тем, как приступить к исследованию свойств полимерных материалов в первую очередь необходимо располагать данными относительно их структурных особенностей в твердом состоянии. Используемые нами полимерные матрицы в основном относятся к классу полукристаллических термопластичных полиолефинов. Для каждого из них характерны некоторые особенности в их молекулярной и надмолекулярной структуре, которые в той или иной мере оказывают селективное

влияние на процессы, протекающие на границе раздела «полимер-наполнитель». В данном разделе рассматриваются в основном результаты исследования влияния стандартных минеральных нанонаполнителей и структурообразователей на основные физико-механические и физико-химические свойства сравнительно малоизученного термопластичного блок сополимера пропилена (БСП).

В процессе проведения исследований по разработке и изучению наполненных полимерных композитов необходимо, прежде всего, располагать данными относительно структуры и свойств этих материалов. Объясняется это тем, что минеральные нанонаполнители вносят серьезные коррективы в процесс формирования надмолекулярной структуры и изменения физико-механических свойств полимерной матрицы. Для примера на рисунке 2.6 приводятся ИК-спектр нанокompозита БСП+15% масс. цемент.

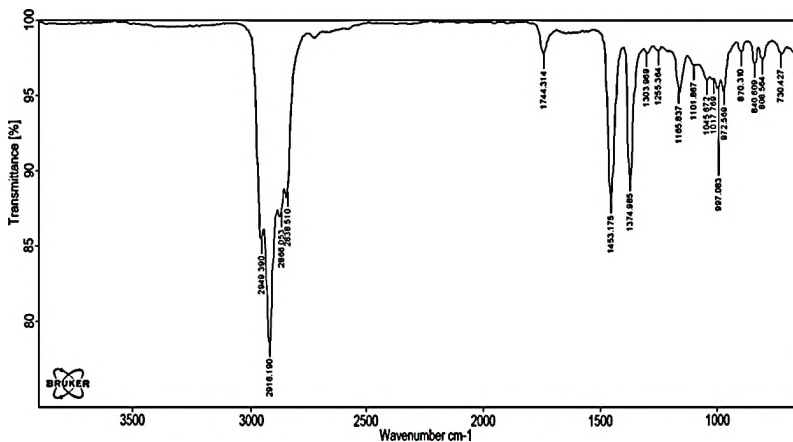
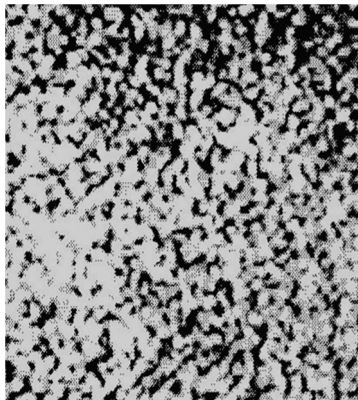


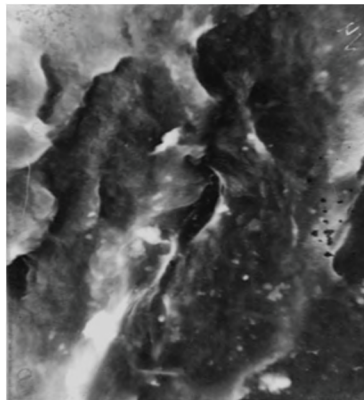
Рисунок 2.6. ИК-спектр нанокompозита БСП+15% масс. цемент

Сопоставляя ИК-спектры цемента и его нанокomпозиции с БСП можно установить, что после введения цемента в состав БСП происходит смещение характерных его полос поглощения от 1415 до 1453 см^{-1} и от 874 до 870 см^{-1} . Последнее обстоятельство имеет чрезвычайно важное значение, так как позволяет утверждать, что, как и в случае нанокomпозитов на основе РСП, такое смещение полос поглощения может быть связано только с особым характером ориентации макроцепей на поверхности наночастиц цемента. Иными словами, наночастицы цемента способны к образованию гетерогенных центров зародышеобразования, которые и в данном случае ответственны за формирование мелкосферолитной надмолекулярной структуры.

Следует отметить также, что большое влияние на процесс формирования надмолекулярной структуры полиолефинов оказывают структурообразователи, в данном случае ализарин. Подтверждением вышеизложенному являются электронномикроскопические снимки, приведенные на рисунке 2.7. Из представленных на этом рисунке снимков можно заметить, что введение структурообразователей существенным образом способствует снижению размера сферолитных образований. Такая мелкосферолитная структура положительно сказывается и на равномерном распределении наночастиц наполнителя в межсферолитном пространстве. Чем меньше размер сферолитов, тем больше образуется «проходных цепей» в единице объема надмолекулярного пространства и соответственно снижается плотность распределения наночастиц в межсферолитной аморфной среде.



а



б

Рисунок 2.7. Электронномикроскопические снимки БСП до (а) и после (б) введения ализарина (x15000)

В таблице 2.3 приводятся результаты исследования влияния структурообразователя, агента смазки и наночастиц на такие свойства нанокомпозитов, как теплостойкость, температура плавления, температура начала кристаллизации. В качестве агента смазки использовали стеарат цинка, который, как выяснилось в процессе экспериментального исследования, оказывает влияние не только на улучшение перерабатываемости полимерных композитов, но и на процессы структурообразования. В ходе проводимых исследований было установлено, что одновременное введение ализарина и стеарата цинка в состав БСП приводит к «эффекту синергизма», выражающийся в улучшении свойств композита.

Подтверждением сказанному являются результаты экспериментальных исследований, приведенных в таблице 2.3. Как видно из этой таблицы, одновременное введение наночастицы и структурообразователя в полимерную

Таблица 2.3. Влияние наполнителя и структурообразователя на физико-химические свойства нанокompозитов на основе БСП

№	Состав композита, % масс.	Теплостойкость, °C	Температура начала кристал- лизации, °C	Температура плавления, °C
1	БСП	148	160	170
2	БСП+1% ал	148	162	170
3	БСП+1% сц	148	162	170
4	БСП+ал+сц	148	164	170
5	БСП+5% ц	149	162	170
6	БСП+5% ц+ал+сц	149	164	170
7	БСП+10% ц	151	162	170
8	БСП+10% ц+ал+сц	151	164	171
9	БСП+20% ц	153	162	170
10	БСП+20% ц+ал+сц	155	165	171
11	БСП+5% км	148	163	170
12	БСП+5% км+ал+сц	150	165	170
13	БСП+10% км	152	163	170
14	БСП+10% км+ал+сц	154	166	170
15	БСП+20% км	152	163	171
16	БСП+20% км+ал+сц	154	166	171

Сокращения по таблице: ализарин – ал, стеарат цинка– сц, цемент – ц, кварцевая мука – км.

матрицу приводит к некоторому повышению теплостойкости композитов. Особенно отчетливо улучшение этого показателя установлено при концентрации наночастиц цемента и кварцевой муки 10%масс. и выше. В процессе охлаждения и кристаллизации расплава часть наночастиц участвует в создании гетерогенных центров кристаллизации, а большая ее часть выталкивается в процессе роста кристаллов в межкристаллитную аморфную область. И по мере увеличения их концентрации в аморфной области конформационная подвижность проходных макроцепей затрудняется, что определенным образом сказывается на повышении температуры термофлуктуационного распада кристаллитов и теплостойкости полимерных композитов [15]. Особенно отчетливо повышение теплостойкости проявляется у образцов, содержащих в своем составе помимо наполнителя ализарин и стеарат цинка.

Согласно данным таблицы 2.3 введение ализарина и стеарата цинка в состав исходного БСП приводит к увеличению температуры начала кристаллизации от 160 до 164°C. Последнее обстоятельство позволяет считать, что в расплаве полимера при температуре 164°C формируются гетерогенные центры кристаллизации с участием структурообразователя. В принципе такие центры в расплаве образуются в виде ориентированных монослоев макроцепей вокруг частиц ализарина и наночастиц. И по мере охлаждения расплава полимера наращивание ориентированных слоев вокруг твердых частиц способствует началу процесса кристаллизации. В присутствии наночастиц этот эффект еще более усиливается и при 20 масс. % наполнении цементом или кварцевой мукой составляет 166°C. Все

это однозначно свидетельствует в пользу того, что появление инородных частиц в составе углеводородной полимерной матрицы выражается в их модифицирующем влиянии на процесс формирования надмолекулярной структуры. Из представленных в таблице 2.3 данных видно, что используемые ингредиенты практически не влияют на температуру плавления композитов. Это интерпретируется тем, что ализарин преимущественно способствует формированию зародышей кристаллизации, т.е. изменяет лишь надмолекулярную структуру полимерной матрицы. Образующиеся при этом мелкосферолитные структуры не оказывают какого-либо влияния на изменение температуры плавления образцов. Связано это с тем, что в том и другом случае плавление кристаллических образований идет по единому механизму, т.е. независимо от размера сферолитов. В то же время, любые изменения надмолекулярной структуры на полненных композитах под влиянием наночастиц и ализарина, как правило, сопровождается повышением или понижением их основных физико-механических свойств. В таблице 2.4 приводятся результаты исследования влияния концентрации и типа наполнителя и ализарина на разрушающее напряжение, относительное удлинение, модуль упругости при изгибе и ПТР нанокompозитов. Анализируя данные приведенные в таблице 2.4 можно установить, что с увеличением концентрации нанонаполнителей в составе БСП наблюдается общая тенденция к повышению разрушающего напряжения, модуля упругости образцов при изгибе. Особенно сильнее этот эффект наблюдается у нанокompозитов, содержащих в своем составе одновременно ализарин и стеарат цинка. При концентрации наполнителя 20% масс. и выше наблюдается некоторое ухудшение разрушающего напряжения и отно-

Таблица 2.4. Состав и физико-механические свойства наполненных композитов на основе БСП, содержащих 1%масс. ализарина и 1%масс. стеарата цинка.

№	Состав композита, % масс.	Разрушающее напряжение, МПа	Модуль упругости при изгибе, МПа	Относительное удлинение, %	ПТР, г/10 мин
1	БСП	25.5	930	850	0.61
2	БСП+ал	26.0	1005	850	1.16
3	БСП+сц	25.8	958	820	2.08
4	БСП+ал+сц	26.2	1026	910	1.99
5	БСП+5 ц	27.3	1109	560	0.44
6	БСП+5 ц+ал+сц	28.8	1198	640	1.94
7	БСП+10 ц	29.5	1295	220	0.35
8	БСП+10 ц+ал+сц	31.6	1376	280	1.37
9	БСП+20 ц	26.5	1275	95	0.22
10	БСП+20 ц+ал+сц	27.3	1320	130	0.89
11	БСП+5 км	27.8	1115	440	0.45
12	БСП+5 км+ал+сц	28.9	1182	515	2.04
13	БСП+10 км	30.0	1220	195	0.29
14	БСП+10 км+ал+сц	31.8	1312	225	0.84
15	БСП+20 км	25.4	1440	80	0.11
16	БСП+20 км+ал+сц	26.3	1513	100	0.98

Сокращения по таблице: ализарин – ал, стеарат цинка – сц, цемент – ц, кварцевая мука – км.

сительного удлинения композитов. Введение ализарина в состав нанокompозита приводит к закономерному улучшению практически всех свойств образцов. Все это однозначно свидетельствует в пользу того, что одновременное использование ализарина и стеарата цинка способствует получению мелкосферолитной структуры, которая всегда положительно сказывается на улучшении ряда физико-механических свойств полимерных нанокompозитов [16].

Возникновение определенных структур в наполненных полимерах и соответствующее влияние наполнителя на закономерность изменения их свойств, являются одним из важнейших критериев, предопределяющих степень «усиления» полимерной основы. В данном случае увеличение модуля упругости и прочности образцов при диспергировании наполнителя можно рассматривать, как одну из форм «усиления» полимерных композитов [17].

Другой немаловажный момент заключается в том, что использование рассматриваемых ингредиентов способствует также улучшению ПТР композитов. Как видно из таблицы 2.4, раздельное влияние ализарина и стеарата цинка сопровождается повышением ПТР образцов. В то же время, совместное влияние этих компонентов приводит к еще большему возрастанию величины ПТР наполненных композитов. Это обстоятельство имеет ключевое значение применительно к технологии переработки рассматриваемых полимерных композитов методами экструзии и литья под давлением. Известно, что введение наполнителя в состав полимерной матрицы сопровождается, как правило, ухудшением реологических характеристик наполненных композитов.

И поэтому, именно использование ализарина и стеарата цинка совместно с наполнителем позволяет вести процесс переработки полимерных нанокомпозитов в более мягком технологическом режиме с наименьшими энергетическими затратами [18].

Если рассматривать полученные результаты применительно к технологии переработки полимерных нанокомпозитов, то можно выделить два основополагающих момента: повышение температуры начала кристаллизации полимерного композита обеспечивает сравнительно быстрое затвердевание расплава, что способствует уменьшению времени цикла литья под давлением и размера сферолитов, положительно сказывающихся на улучшении комплекса физико-механических характеристик литьевых изделий. С другой стороны, есть основание полагать, что использование наночастиц обеспечивает возможность проведения процесса переработки композитов с более высокой производительностью [19].

Таким образом, на основании выше изложенного можно прийти к выводу о том, что применение структурообразователей совместно с различными стандартными минеральными наполнителями положительно сказывается на улучшении физико-механических, теплофизических и реологических свойств полимерных нанокомпозитов. Становится очевидным, что минеральные наполнители наноразмерного уровня вносят существенный вклад в процесс формирования структуры и свойств полимерных композитов. В процессе модификации РСП и БСП фактически получены новые полимерные нанокомпозиты с улучшенными эксплуатационными и технологическими характеристиками.

2.2. Структура и свойства полимерных нанокомпози- тов на основе природных минералов Азербайджана и сополимеров пропилена

Совершенно новые перспективы в области разработок полимерных композиционных материалов открывается при использовании в качестве наполнителей слоистых минералов, способных к эксфолиации, т.е. расслоению на отдельные алюмосиликатные слои с толщиной порядка нескольких нанометров, равномерно распределенные в полимерной матрице. Такие полимерные композиционные материалы, согласно современной классификации, относятся к нанокомпозитам. В данном разделе на примере местных природных минералов, таких, как везувиан и клиноптилолит, впервые проводятся масштабные исследования по получению на их основе нового поколения нанокомпозитов, где в качестве полимерной матрицы используется РСП и БСП.

Везувиан – синонимы: везувианит, идокраз желто-зеленый минерал, силикат кальция и алюминия сложного состава со структурой островного типа из группы везувиана [20].

В состав везувиана входят кремний и алюминий, фтор и гидроксил, а в результате частичного замещения – также некоторые количества железа и магния. Кроме того, некоторые его разновидности могут содержать значительные количества бериллия.

Кристаллы везувиана часто имеют столбчатую, призматическую или пирамидальную форму. Крупные кристаллы обычно находят в известковых скалах. Эти кристаллы составлены из соединённых вместе простых

геометрических тел – кубиков, словно спаянных, смешанных друг с другом. Встречается везувиан в виде плотных или лучистых агрегатов. В данном случае, в качестве природного минерального наполнителя используется Везувиан Кедобекского месторождения Азербайджана следующего состава:



который был представлен руководителем Секции Института Геологии и Геофизики НАН Азербайджана академиком Арифом Исмаил-заде. В составе везувиана содержится 9.7%масс. каолинита или наноглины слоистой структуры.

Элементный и оксидный состав везувиана представлен в таблице 2.5.

Таблица 2.5. Элементный и оксидный состав везувиана

Элементный состав	Количество, %	Оксидный состав	Количество, %
Ca	26.11	CaO	35.44
Mg	3.13	MgO	5.06
Fe	7.31	Fe ₂ O ₃	10.13
Al	7.05	Al ₂ O ₃	12.91
Si	16.45	SiO ₂	34.18
H	0.26	H ₂ O	2.28
O	39.69		

Клиноптилолит – один из самых широко распространенных природных цеолитов, входит в состав осадочных пород вулканогенного происхождения с тетраэдрическим структурным каркасом, включающим полости (пустоты), занятые катионами и молекулами воды (рис. 2.8), типичная оксидная формула которого

$(\text{Na}_2\text{K}_2)\text{OAl}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{SiO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$,
а вероятная кристаллическая – $\text{Ca}_{4,5}\text{Al}_9\text{SiO}_{24}\text{O}_{72}$.

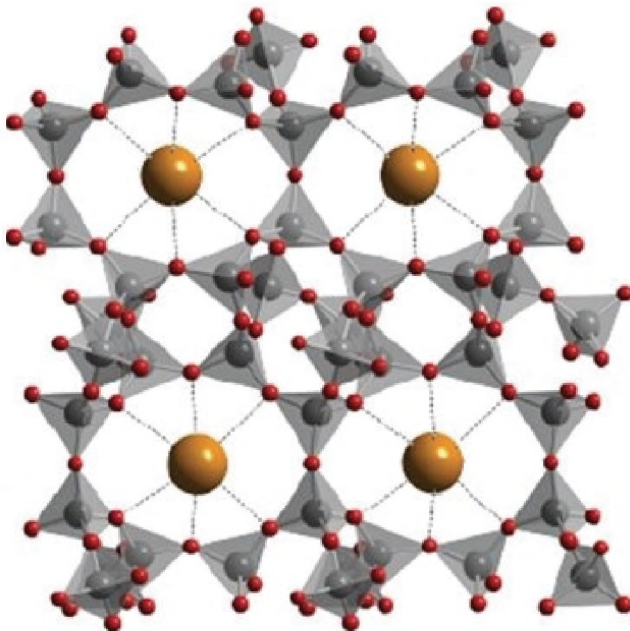


Рисунок 2.8. Тетраэдрический каркас клиноптилолита [21]

Клиноптилолит содержит как минимум 80% гидрированного алюмосиликата кальция и максимум 20% минералов глины. Тетраэдрический каркас клиноптилолита

Мелкодисперсный клиноптилолит Айдагского месторождения Азербайджана был представлен Институтом Геологии и геофизики НАН Азербайджана. Содержит в своем составе 12.0% масс. каолинита или наноглины слоистой структуры.

Элементный и оксидный состав клиноптилолита представлен в таблице 2.6.

Таблица 2.6. Элементный и оксидный состав клиноптилолита

Элементный состав	Количество, %	Оксидный состав	Количество, %
K	7.90	K ₂ O	5.85
Na	5.67	Na ₂ O	4.15
Al	5.48	Al ₂ O ₃	10.85
Si	28.40	SiO ₂	63.83
H	1.62	H ₂ O	15.32
O	51.93		

2.2.1. Структурные особенности и свойства полимерных нанокомпозитов на основе везувиана и сополимеров пропилена

С целью предопределения областей практического использования полимерных композитов, полученных на основе местного минерального сырья – везувиана и полиолефинов, представлялось интересным исследовать основные физико-механические свойства композитов, полученных на их основе. В процессе проводимых исследований стало очевидно, что специфические особенности везувиана основаны на том, что в его составе имеются сопутствующие природные компоненты и примеси, которые оказывают существенное влияние на физико-механические свойства полимерных композитов на его основе.

Поэтому, перед тем как приступить к реализации поставленной задачи, нами были проанализированы структурные особенности и состав рассматриваемого минерального наполнителя – везувиана.

При проведении физико-химических исследований везувиана и полимерных композитов на его основе исполь-

зовали такие методы анализа, как ИК-спектроскопия, рентгенфазовый анализ. Необходимость проведения подобных исследований позволяло нам более обоснованно подойти к интерпретации полученных результатов исследования полимерных композитов. Важно было четко выявить роль и влияние везувиана на физико-химические и основные физико-механические характеристики полимерных композитов.

В связи с этим был проведен рентгенфазовый анализ структуры везувиана и нанокompозита РСП+10%масс. везувиан. Сопоставительный анализ РФА дифрактограммы везувиана и наполненного полимерного композита показал некоторое смещение в полимерной матрице характерных рефлексов везувиана, $2\theta: 30.0 \rightarrow 30.4$, $32.4 \rightarrow 32.5$ и $33.8 \rightarrow 34.2$ (рисунок 2.9 и 2.10).

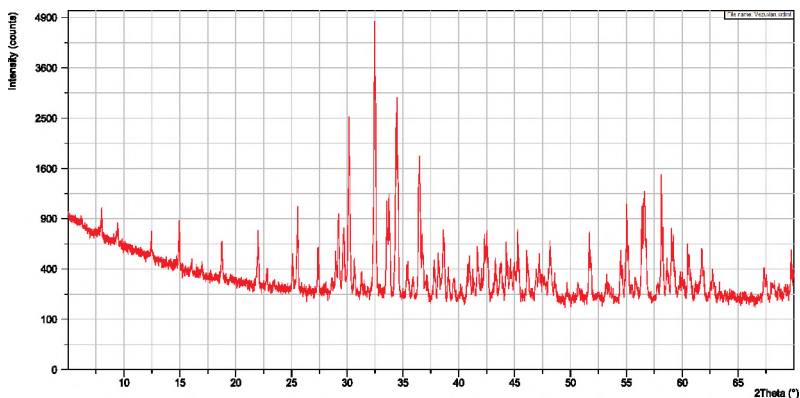


Рисунок 2.9. Рентгенфазовый анализ структуры везувиана

Аналогичные изменения были установлены при сопоставлении ИК-спектров везувиана и наполненных композитов БСП+ 15%масс. везувиан и РСП+15%масс. везувиан (рисунок 2.11, 2.12 и 2.13). Согласно полученным

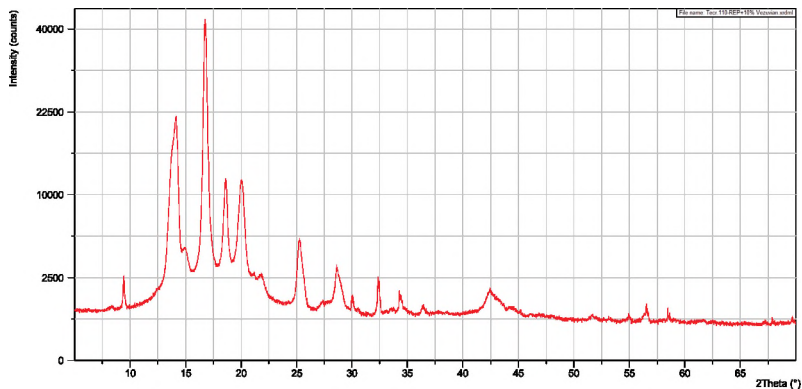


Рисунок 2.10. Рентгенфазовый анализ структуры нанокон-
позита РСП+10%масс. везувиан

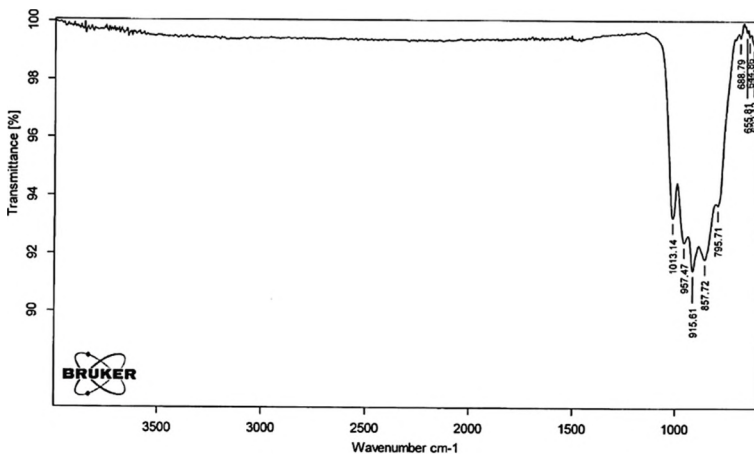


Рисунок 2.11. ИК-спектр везувиана

данным характерная полоса поглощения везувиана 795, 857, 915, 957, 1013 см^{-1} в составе БСП смещается соответственно в область полос поглощения 808, 875, 898, 972 и 997 см^{-1} , а в составе РСП в область полос поглощения 807, 874, 898, 972 и 997 см^{-1} .

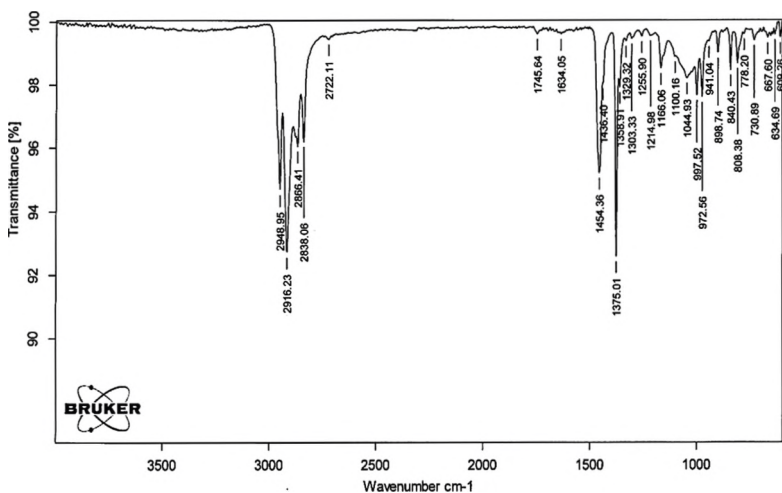


Рисунок 2.12. ИК-спектр нанокompозита БСП+15%масс. везувиан

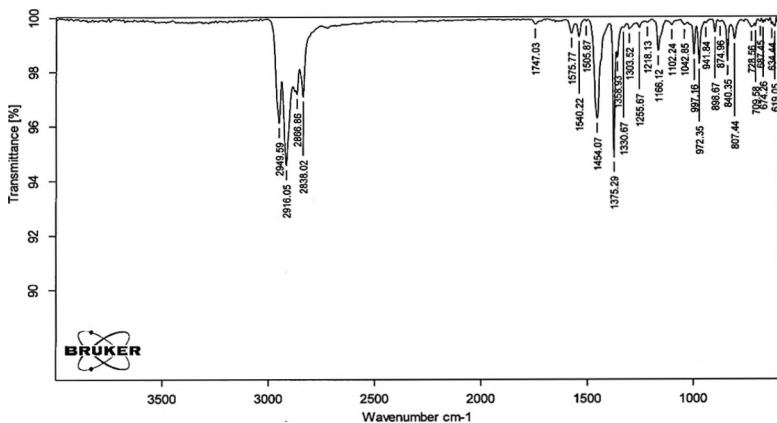


Рисунок 2.13. ИК-спектр нанокompозита РСП+15%масс. везувиан

Полученные результаты анализа имеют чрезмерно важное значение, так как свидетельствуют о возможном формировании минерально-полимерной структуры на поверхности наполнителя. В процессе охлаждения и кристаллизации из расплава помимо гомогенных центров кристаллизации частицы наполнителя дополнительно формируют на своей поверхности гетерогенные центры зародышеобразования и кристаллизации. Как и в предыдущем разделе, последнее обстоятельство становится возможным, только благодаря ориентации макроцепей на развитой поверхности наночастиц везувиана с образованием в приграничной зоне монослоя. В итоге происходит формирование дополнительной кристаллической фазы, которое может быть связано только с образованием минерально-полимерной структуры на поверхности наполнителя.

Есть основания полагать, что введение наночастиц инородного твердого тела (везувиана) в состав полимерной матрицы приводит к перераспределению энергетического поля макроцепей в расплаве. Часть этой энергии затрачивается на формирование в расплаве гомогенных центров зародышеобразования, заключающаяся в самоориентации макроцепей между собой с образованием первичных кристаллических образований «агломератов». В случае гетерогенных центров зародышеобразования в расплаве агломераты представляют собой частицы наполнителя с монослоем макроцепей, закрепленных на ее поверхности. Совершенно очевидно, что более полную картину поведения гомогенных и гетерогенных агломератов в расплаве можно будет получить в процессе исследования реологических свойств нанокомпозитов

(см. Глава III). Гетерогенные центры зародышеобразования и кристаллизации способствуют резкому увеличению числа растущих кристаллических образований, которые в конечном счете способствуют формированию мелкосферолитной надмолекулярной структуры, которая, как известно, всегда способствует улучшению комплекса прочностных характеристик наполненных композитов [22].

На рисунке 2.14(а, б, в, г) представлены результаты СЭМ-анализа наполненных везувианом нанокompозитов на основе РСП (а, б) и БСП (в, г). Из сопоставительного анализа снимков на этом рисунке можно установить, что образцы на основе БСП характеризуются надмолекулярной структурой с более четкими гранями кристаллических образований. При этом наночастицы везувиана характеризуются сравнительно равномерным диспергированием в объеме полимерной матрицы. В этом случае также обеспечивается положительное влияние наночастиц на свойства.

С целью предопределения возможных областей практического использования полимерных композитов, полученных на основе местного минерального сырья – везувиана и РСП, представлялось интересным исследовать, прежде всего, их основные физико-механические свойства в зависимости от концентрации наполнителя, размера частиц и способа их получения. В процессе проводимых исследований стало очевидным, что специфические особенности везувиана основаны на том, что в его составе имеются сопутствующие природные компоненты и примеси, которые оказывают существенное

влияние на физикомеханические свойства и реологические характеристики полимерных композитов, полученных на его основе.

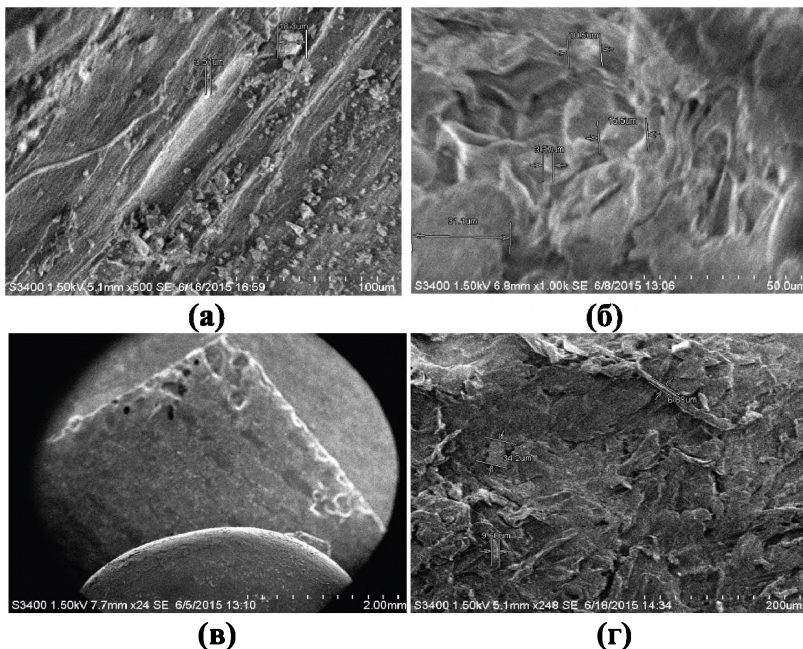


Рисунок 2.14. СЭМ снимки нанокомпозитов на основе РСП (а, б) и БСП (в, г) наполненных везувианом

В таблице 2.7 приводятся результаты исследования влияния везувиана на основные физико-механические характеристики нанокомпозитов на основе РСП и БСП. Из сопоставительных данных представленных в этой таблице можно обнаружить, что с увеличением концентрации везувиана происходит ожидаемое закономерное снижение относительного удлинения нанокомпозитов на основе РСП и БСП. Следует обратить

Таблица 2.7. Влияние концентрации наночастиц везувиана с размером 10-105 нм на свойства нанокомпозитов на основе РСП и БСП

№	Состав комозита, %масс.	Относительное удлинение, %	Модуль упругости при изгибе, МПа	Разрушающее напряжение, МПа	Температура начала кристаллизации, °С	ПТР, г/10мин
1	РСП	600	975	28.5	141	0.36
2	РСП+5 в3	435	1245	29.0	141	0.87
3	РСП+10 в3	65	1486	31.4	142	0.63
4	РСП+20 в3	75	1524	27.5	142	0.48
5	РСП+30 в3	55	1587	26.8	142	0.23
6	РСП+40 в3	20	1614	25.3	143	0.11
7	БСП	200	930	25.6	158	0.61
8	БСП+5 в3	150	1344	28.0	159	4.92
9	БСП +10 в3	85	1515	27.6	164	4.55
10	БСП +20 в3	55	1598	24.8	164	3.63
11	БСП +30 в3	30	1632	24.0	164	2.77
12	БСП+40 в3	15	1680	23.2	165	2.24

Сокращение по таблице: везувиан – в3.

внимание на то, что при исследовании нанокомпозитов максимальная концентрация дисперсного наполнителя, при которой достигаются самые высокие значения прочностных свойств, зависит, прежде всего, от их размера. Так, например, согласно данным таблицы

2.7 максимальная концентрация везувиана в составе РСП, при которой достигаются сравнительно высокие значения прочностных характеристик составляет примерно 10%масс., а в случае композитов на основе БСП эта величина снижается до 5%масс. При этом модуль упругости при изгибе непрерывно растет с увеличением концентрации наночастиц. При 10%масс. содержании везувиана в составе РСП разрушающее напряжение возрастает на 11%, а модуль упругости при изгибе на 13%. При оптимальном 5% содержании везувиана в составе БСП разрушающее напряжение увеличивается на 11%, а модуль упругости на 11.2%.

Согласно приведенным в таблице 2.7 данным, вопреки общепринятым представлениям относительно текучести расплава наполненных полимерных композитов, введение везувиана приводит к резкому возрастанию ПТР образцов. Достаточно отметить, что введение везувиана в состав РСП в количестве 10%масс. приводит к увеличению ПТР в 1.8 раза, а введение в состав БСП в 7.5 раз. Такое резкое возрастание текучести расплава наполненных композитов свидетельствует об особых физико-химических процессах, протекающих в расплаве. Во всяком случае, складывается такое впечатление, что в процессе механо-химической модификации и смешения компонентов в полимерной матрице выделяются вещества, которые подобно смазке улучшают реологические характеристики композитов.

Разница заключается в том, что в сравнении с композитами на основе БСП, при введении везувиана в состав РСП наблюдается незначительные колебания ПТР в сторону увеличения. Есть основание полагать, что в рассматри-

ваемом случае высокая скорость течения расплава наполненных композитов может быть связана с особой формой взаимодействия, образовавшейся в результате ориентированной укладки макроцепей на поверхности частиц минерального наполнителя. В случае с композитами на основе РСП отсутствие существенного улучшения ПТР можно обосновать только со структурой ее макроцепи и сравнительно высокой вязкостью расплава. Статистическое распределение боковых метильных групп в составе макроцепи РСП, по-видимому, приводит к затруднению ориентированной укладки макроцепей на поверхности частиц наполнителя, ухудшению адгезии в граничных областях. Это обстоятельство, собственно, может быть одной из главных причин отсутствия существенного улучшения ПТР у наполненных композитов на основе РСП.

Для выяснения этого вопроса, представлялось интересным вначале исследовать влияние размера частиц везувиана на основные физико-механические свойства композитов на основе РСП и БСП. В таблице 2.8 приводятся результаты исследования влияния везувиана с относительно большим размером дисперсных частиц (510-1290 нм) на свойства композитов на основе РСП и БСП. Из сопоставительного анализа данных, приведенных в таблицах 2.7 и 2.8, можно установить, что с увеличением размера дисперсных частиц везувиана до 510-1290 нм наблюдается некоторое ухудшение основных физико-механических характеристик. В этом случае, максимальное разрушающее напряжение образцов композитов на основе РСП и БСП достигается при 20%масс. содержании везувиана. Так, например, при введении 20%масс. везувиана с размерами дисперсных частиц в пределах 510-1290 нм максимальное

Таблица 2.8. Влияние концентрации везувиана с размером частиц 510-1290 нм на свойства композитов на основе РСП и БСП

№	Состав композита, %масс.	Относительное удлинение, %	Модуль упругости при изгибе, МПа	Разрушающее напряжение, МПа	Температура начала кристаллизации, °С	ПТР, г/10мин
1	РСП+5% ВЗ	235	1195	28.8	141	0.43
2	РСП+10% ВЗ	75	1246	29.0	141	0.55
3	РСП+20% ВЗ	25	1334	29.5	141	0.43
4	РСП+30% ВЗ	15	1425	23.6	142	0.18
5	БСП+5% ВЗ	130	1221	26.2	158	2.66
6	БСП +10% ВЗ	65	1311	27.0	159	10.5
7	БСП +20% ВЗ	25	1355	27.3	160	9.7
8	БСП +30% ВЗ	10	1412	21.4	160	6.4

Сокращение по таблице: везувиан – вЗ.

разрушающее напряжение для РСП составляет 29.5 МПа, а для БСП – 27.3 МПа. Следовательно, дисперсность везувиана оказывает существенное влияние на надмолекулярную структуру и прочностные свойства полимерных композитов. Иными словами, чем меньше размер частиц наполнителя, тем при более низкой его концентрации достигаются опти-

мальные значения прочностных характеристик. Это обстоятельство возможно, только при условии формирования наночастицами мелкосферолитной надмолекулярной структуры.

Значения модуля упругости при изгибе рассматриваемых образцов при всех концентрациях везувиана ниже, чем у наноккомпозитов. При этом наблюдается еще и резкое ухудшение относительного удлинения образцов. Полученные результаты однозначно свидетельствуют в пользу того, что грубодисперсные наполнители, концентрируясь в межсферолитном аморфном пространстве, увеличивают дефектность кристаллических образований, способствуют ухудшению конформационной подвижности проходных цепей и как следствие ухудшению относительного удлинения и разрушающего напряжения испытываемых образцов.

В процессе исследования полимерных композитов очень важно было выявить структурообразующие способности самих наполнителей. Одним из таких факторов предопределяющих процесс структурообразования в расплаве наполненных композитов является изменение температуры их начала кристаллизации из расплава, которые оценивали по данным дилатометрических исследований. Как видно из таблицы 2.7 и 2.8, независимо от размера частиц наполнителя, введение везувиана в состав полимерной матрицы приводит к возрастанию температуры начала кристаллизации композитов. В наибольшей степени это возрастание зафиксировано у наноккомпозитов. Полимерная матрица на основе БСП, в большей степени благоприятно влияет на увеличение температуры начала кристаллизации, чем композиты на основе РСП. Все это однозначно свидетельствует о протекании ориентационных процессов на поверхности частиц наполнителя и формировании гетерогенных центров кристалли-

зации. Подобные результаты исследования можно интерпретировать, если исходить из предположения о том, что наночастицы способны к формированию гетерогенных центров зародышеобразования, которые далее перерастают в центры кристаллизации из расплава. Именно эта особенность наночастиц позволяет сформировать мелкосферолитную надмолекулярную структуру композита, которая благоприятно сказывается на улучшении его физико-механических характеристик. Возможно, что, когда наночастицы становятся соизмеримы с размерами макросегментов, формирующих первичные кристаллические образования в расплаве, то в процессе ориентации на их поверхности образуются относительно более совершенные упорядоченные структурные образования.

В случае использования грубодисперсных частиц везувиана установлено влияние размерного фактора, т.е. температура начала кристаллизации и ПТР композитов относительно нанокомпозитов изменяется в меньшей степени. И все же, становится очевидным, что независимо от концентрации и размера частиц везувиана в состав РСП и БСП, в большей или меньшей степени наблюдается общая тенденция к увеличению текучести расплава композитов на их основе. Сам факт увеличения ПТР образцов позволяет предположить, что в процессе термического воздействия на везувиан происходит его частичная терморазложение с выделением низкомолекулярных продуктов, улучшающих текучесть расплава. Однако, как видно из рисунка 2.15, в процессе термогравиметрического анализа везувиана было установлено, что он не претерпевает какое-либо изменение массы образца вплоть до 950°C. Это обстоятельство позволяло считать, что везувиан неподвержен терморазложению с выделением низкомолекулярных веществ, способст-

вующих улучшению текучести расплава композитов. Поэтому, предстояло выявить другие факторы, способствующие увеличению ПТР образцов в присутствии везувиана. Так, например, в процессе рентгенфазового анализа везувиана было установлено, что в его составе имеется 9.7%масс. каолинита или «наноглины». Известно также, что алюмосиликатные пластины наноглины в результате ван-дер-ваальсовского взаимодействия самоорганизуются, формируя тактоиды с галереями в межслоевом пространстве [23, 24].

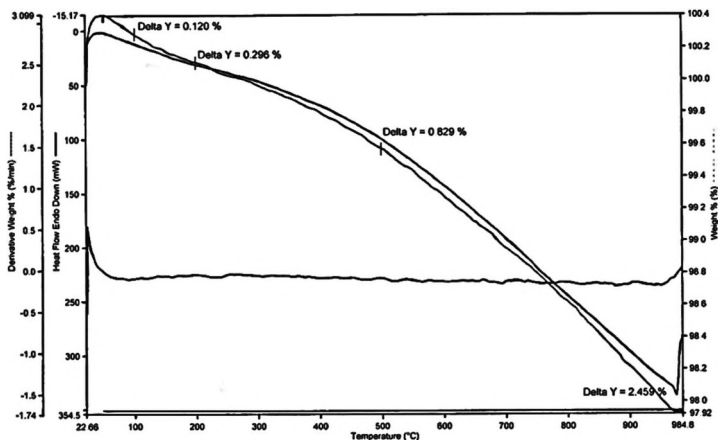


Рисунок 2.15. Термогравиметрический анализ везувиана

Оставалось предположить, что улучшение реологических характеристик наполненных композитов может быть связано с наличием в составе везувиана 9.7%масс. наноглины, который, как известно, характеризуется слоистой структурой. Для подтверждения этой версии исходный минерал везувиан подвергали промывке от наноглины в течении 3-х часов при температуре кипения воды. Промытый в воде везувиан использовали для

повторного получения композитов на основе полиолефинов. Так, например, было установлено, что после отмывки везувиана в воде ПТР композитов на основе БСП+10%масс. везувиана снизился от 15.2 до 7.4 г/10мин, а у композитов РСП+10%масс. везувиан от 0.93 до 0.41г/10 мин. Кроме того, после отмывки в водной среде концентрация наноглины в составе везувиана по данным рентгенфазового анализа снизилась от 9.7 до 4.6%масс. Эти обстоятельства однозначно свидетельствуют в пользу того, что высокую текучесть наполненным композитам создает наноглина, содержащаяся в составе природного минерала – везувиана. Более подробно о механизме и причинах увеличении текучести расплава наполненных композитов изложено ниже (см. Глава III).

Следует принять во внимание и то обстоятельство, что везувиан является полярным природным минеральным сырьем в связи с чем, возникают проблемы, связанные с его совместимостью с неполярным полиолефином. Известно также, что алюмосиликатные пластины наноглины в результате ван-дер-ваальсовского взаимодействия самоорганизуются, формируя тактоиды с галереями в межслоевом пространстве [23]. С учетом того, что поверхность наноглины в составе везувиана гидрофильная и полярная она не обеспечивает достаточно хорошее смачивание и проникновение макроцепей неполярного полиолефина в межплоскостное пространство, в результате чего происходит неравномерное распределение пластин наноглины в полимерном объеме [24].

Поэтому, для получения полимерного композита с улучшенными и стабильными свойствами необходимо было достигнуть не только равномерного диспергирования наночастиц в полимерной матрице, но и обеспечить

возможность интеркаляции макроцепей в пространство между силикатными пластинами наноглины в составе везувиана до полного разделения (эксфолиации) тактоидов глины на отдельные слои [24]. В этом случае обеспечивается вынужденная совместимость полимерной матрицы с поверхностью наночастиц, которая положительно сказывается на повышении прочностных характеристик нанокомпозитов.

Для расширенного анализа процессов, протекающих в межсферолитном пространстве и в минерально-полимерной структуре наполненных везувианом нанокомпозитов, представлялось интересным рассмотреть одновременное влияние частиц наполнителя и структурообразователя на процессы, связанные с изменением их основных свойств. В этой связи хотелось бы отметить, что в литературе весьма незначительное внимание уделяется использованию структурообразователей в полимерных композитах, содержащих минеральный наполнитель. В ряде случаев это можно интерпретировать сложностью изучения структурных параметров наполненных композитов с участием структурообразователей и выявлением ее роли в изменении свойств [25, 26]. Однако, как показали результаты наших исследований устранить сложности с идентификацией структуры и свойств композитов возможно в процессе сопоставительного анализа свойств. В данном случае в качестве структурообразователя использовали ализарин.

В таблице 2.9 приводятся результаты исследования влияния ализарина на разрушающее напряжение, относительное удлинение, ПТР и температуру начала кристаллизации полимерных композитов на основе полиолефинов. Как видно из этой таблицы, в результате введения 1% масс. ализарина в состав полимерных композитов наблюдается

Таблица 2.9. Влияние структурообразователя и концентрации везувиана на свойства нанокомпозитов на основе РСП и БСП

№	Состав композита, % масс	Разрушающее напряжение, МПа	Относительное удлинение, %	ПТР, г/10мин	Температура начала кристаллизации, °С
1	РСП+10 вз	31.5	65	0.93	142
2	РСП+10 вз+1 ал	33.3	95	1.05	143
3	БСП +10 вз	26.5	85	15.2	164
4	БСП+10 вз+ 1ал	28.4	125	19.4	166

Сокращения по таблице: везувиан – вз, ализарин – ал.

некоторое улучшение вышеуказанных свойств. Нами было показано, что дополнительное использование ализарина, как наиболее эффективного структурообразователя полиолефинов, способствует улучшению свойств композитных материалов. В данном случае наполнитель и ализарин способствуют повышению ПТР, температуры начала кристаллизации расплава композита, относительного удлинения, разрушающего напряжения, что позволяет утверждать о возможном синергическом эффекте.

Из сопоставительного анализа данных, приведенных в таблице 2.9, можно заметить, что ализарин,

благодаря своей структурообразующей активности, способствует улучшению текучести структурных агрегатов, образовавшихся в результате ориентации макроцепей полиолефина на поверхности твердых частиц органической (ализарина) и неорганической (везувиана) природы. Улучшение прочности и относительного удлинения полимерных композитов в данном случае возможно только за счет формирования мелкосферолитной надмолекулярной структуры и соответственно снижения дефектности в кристаллических областях полиолефина [27]. Повышение температуры начала кристаллизации нанокомпозитов с одновременным улучшением их прочностных характеристик является неопровержимым доказательством того, что сам процесс структурообразования в полимерной матрице в присутствии наночастиц или ализарина является неотъемлемым условием формирования высококачественных конструкционных материалов.

Таким образом, в процессе анализа свойств наполненных композитов полиолефинов с везувианом мы столкнулись с некоторыми интересными и в то же время необычными результатами, которые не всегда можно интерпретировать, основываясь только на общепринятом научном мировоззрении. Возникла необходимость индивидуального подхода к интерпретации процессов, протекающих в граничных областях межфазной области. Последнее обстоятельство открывало принципиальные возможности для целенаправленного регулирования процесса механо-химического синтеза, переработки и практического использования композитных материалов.

2.2.2. Структурные особенности и свойства нанокompозитов на основе клиноптилолита и сополимеров пропилена

В ходе проводимых исследований нами было установлено, что введение природного клиноптилолита с размером частиц 10-90 нм в состав полиолефинов способствует существенному улучшению качественных характеристик композитов. Так, например, в таблице 2.10 представлены результаты исследования влияния концентрации клиноптилолита на разрушающее напряжение, модуль упругости на изгиб, относительное удлинение, ПТР и температуру начала кристаллизации нанокompозитов на основе РСП и БСП. Как и в предыдущем разделе, важно было выявить оптимальные концентрации наночастиц клиноптилолита, обеспечивающих сравнительно высокие значения основных физико-механических характеристик рассматриваемых полиолефинов.

Из сопоставительного анализа данных представленных в таблице 2.10, можно установить, что в нанокompозитах на основе РСП максимальное разрушающее напряжение 35.3 МПа достигается при концентрации клиноптилолита, равной 15%масс. В случае использования композитов на основе БСП максимальное разрушающее напряжение 36.2 МПа обеспечивается уже при более низкой концентрации клиноптилолита, равной 10%масс.

Максимальные значения прочности образцов в композитах на основе РСП и БСП достигаются при различных концентрациях клиноптилолита, т.е. величина этого показателя зависит не только от концентрации наполнителя, но и от типа используемого полиолефина и его кристалличности. При этом независимо от типа

Таблица 2.10. Влияние типа полиолефина и концентрации клинотилолита на прочностные свойства, относительное удлинение, ПТР и теплофизические свойства наполненных нанокомпозитов (размер частиц – 10-110 нм)

№	Состав полимерного композита, %масс.	Разрушающее напряжение, МПа	Модуль упругости при изгибе, МПа	Относительное удлинение, %	ПТР, г/10мин	Теплостойкость, °С	Температура начала кристаллизации, °С
1	РСП	28.5	975	600	0.36	133	141
2	РСП+5 ктл	33.8	1212	200	0.57	135	141
3	РСП+10 ктл	34.4	1511	155	0.55	135	142
4	РСП+15 ктл	35.3	1554	110	0.53	135	142
5	РСП+20 ктл	34.0	1578	85	0.49	135	143
6	РСП+30 ктл	30.1	1617	45	0.42	136	143
7	РСП+40 ктл	26.8	1695	20	0.29	138	143
8	БСП	25.6	930	200	0.61	148	155
9	БСП+5 ктл	32.0	1405	180	4.92	151	158
10	БСП+10 ктл	36.2	1548	125	3.51	151	159
11	БСП+15 ктл	35.3	1597	115	2.90	151	159
12	БСП+20 ктл	33.0	1639	80	2.38	152	160
13	БСП+30 ктл	27.5	1688	55	2.16	153	160
14	БСП+40 ктл	23.3	1744	15	1.82	154	161

Сокращение по таблице: клинотилолит – ктл.

полимерной матрицы увеличение концентрации клиноптилолита приводит к постоянному росту модуля упругости при изгибе. Безусловно, обнаруженные закономерности в изменении прочностных свойств нанокompозитов однозначно свидетельствуют о том, что клиноптилолит относится к числу активных наполнителей или усилителей пластмасс. Образцы нанокompозитов на основе РСП, имеют относительно низкую кристалличность, равную 37%, в то время, как образцы нанокompозитов на основе БСП с более высокой кристалличностью, равной 56%, способствует формированию максимальной прочности композитов при более низкой концентрации клиноптилолита. Объясняется это, прежде всего, тем, что, как и в случае везувиана, при небольших концентрациях клиноптилолита в полимерной матрице помимо гомогенных центров возникают гетерогенные центры зародышеобразования, ответственные за формирование мелкосферолитных структурных образований. Гетерогенные центры формируются вокруг наночастиц наполнителя в результате ориентации макроцепей на ее поверхности. При достаточно удовлетворительной адгезии на границе раздела полимер-наполнитель происходит закономерное повышение разрушающего напряжения композитов. Дальнейшее увеличение концентрации частиц наполнителя, в конечном счете, приводит к их выталкиванию в межкристаллическую «аморфную область». В результате накопления частиц наполнителя в межсферолитном пространстве существенно затрудняется конформационная подвижность «проходных цепей», что в итоге сопровождается блокированием их способности к одноосной деформации и, как показано в таблице 2.10, к появлению хрупкости и существенному ухудшению их относительного удлинения.

Из сопоставительного ИК-спектрального анализа клиноптилолита и нанокмпозитов РЭП+клиноптилолит можно установить смещение характерных полос поглощения 725, 796 и 1021 см^{-1} соответственно в область 730, 808 и 1044 см^{-1} (рисунок 2.16 и 2.17). Результаты ИК-спектрального анализа однозначно свидетельствуют о существовании определенного Ванн-дер-Ваальсовского взаимодействия в поверхностных слоях наночастиц с ориентированным полимерным монослоем. В этом случае, можно предположить возрастание адгезионной связи между ориентированными полимерными структурными звеньями и поверхностью наночастиц. Допускаем, что, когда наночастицы клиноптилолита становятся соизмеримыми с первичными полимерными структурными образованиями, ориентированными на их поверхности, то здесь протекают физико-химические процессы, которые могут в корне отличаться от тех процессов, которые имеют место на поверхности обычных мелкодисперсных наполнителей. Иными словами, в данном случае будет уместно

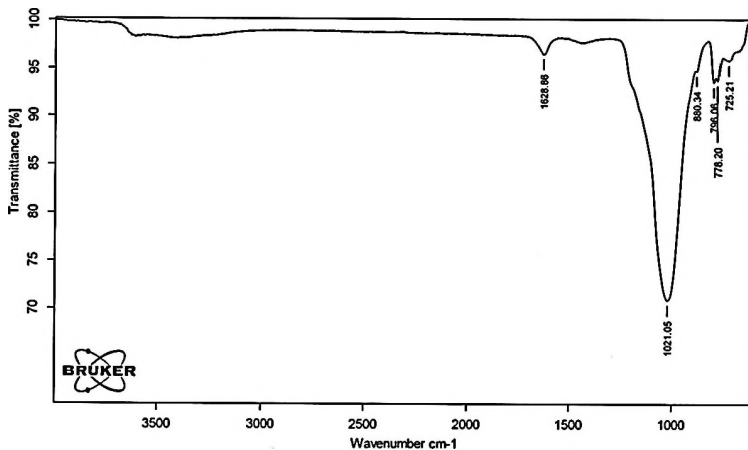


Рисунок 2.16. ИК-спектр клиноптилолита

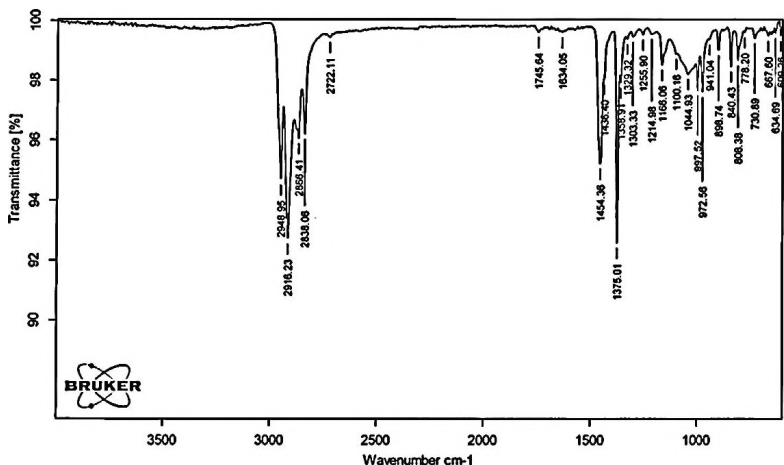


Рисунок 2.17. ИК-спектр нанокompозита РСП+15%масс. клиноптилолита

говорить о существовании в наполненных системах «размерного эффекта», который безусловным образом должен приниматься во внимание при интерпретации результатов исследования структуры и свойств нанокompозитов.

Согласно данным таблицы 2.10, введение наночастиц клиноптилолита в состав рассматриваемых термопластичных сополимеров этилена с пропиленом способствует некоторому возрастанию теплостойкости и температуры начала кристаллизации нанокompозитов. Так, например, с увеличением концентрации наночастиц от 0 до 30%масс. теплостойкость в нанокompозитах РСП+клиноптилолит возрастает от 149 до 153°C, а в образцах БСП+клиноптилолит от 133 до 136°C. Поскольку, в процессе экспериментального исследования другие ингредиенты в полимерную матрицу не вводились, то можно предположить, что возрастание теплостойкости нанокompозитов на 3-4°C можно

будет связать только с особой формой укладки и взаимодействия между полимерными макроцепями и наночастицами, увеличивающие сопротивляемость надмолекулярной структуры к термофлуктуационному распаду.

Одновременно с ростом теплостойкости было установлено повышение температуры начала кристаллизации нанокомпозитов, которое однозначно подтверждало наше ранее высказанное предположение о возможности формирования гетерогенных центров зародышеобразования с участием наночастиц. Формирование таких центров еще в расплаве полимерного композита способствует тому, что в процессе ступенчатого охлаждения образцов центры зародышеобразования перерастают в центры кристаллизации [28, 29]. По данным таблицы 2.8 с увеличением концентрации клиноптилолита в нанокомпозитах на основе РСП+клиноптилолит температура начала кристаллизации возрастает от 155 до 160°C, т.е. на 5°C. В случае использования нанокомпозитов на основе БСП+клиноптилолит температура начала кристаллизации возрастает от 141 до 143°C, т.е. всего на 2°C. Последнее обстоятельство еще раз подтверждает сам факт формирования гетерогенных центров кристаллизации, которые в большей или в меньшей степени влияют на повышение теплостойкости нанокомпозитов.

Другим немаловажным показателем нанокомпозитов является ПТР, которая в определенной мере характеризует текучесть расплава рассматриваемых образцов. Как и в случае использования везувияна, введение клиноптилолита в состав РСП и БСП приводит к резкому улучшению ПТР рассматриваемых полимерных композитов. В процессе рентгенфазового анализа клиноптилолита было установлено, что в его составе содержится

примерно 10-12% масс. каолинита – наноглины, которая, как известно, характеризуется слоистой структурой. Слоистые глинистые силикаты имеют двухуровневую кристаллическую структуру, представляющие собой чередования тетраэдрических слоев кремнезема [30, 31]. Каждый слой находится на некотором расстоянии от другого слоя, определяемом силами Ван-дер-Ваальса и между слоями образуется межслоевое пространство – галерея. В галереях содержатся, как правило, глицерин, катионы щелочных и щелочноземельных металлов, придающие электронейтральный характер кристаллам. При значительном проникновении полимера в галереи глина может полностью расслаиваться, становится разупорядоченной до отдельных монослоев в полимерной матрице, т.е. получаем расслоенный нанокомпозит, который, собственно, и предопределяет хорошую текучесть гетерогенных агрегатных структур в расплаве полимерного композита.

Как и в предыдущем разделе, нами было исследовано влияние концентрации и размера клиноптилолита на физико-механические характеристики композитов на основе РСП и БСП (таблица 2.11). В качестве наполнителя использовали мелкодисперсный клиноптилолит с диаметром частиц, равный 640-1410 нм. Анализируя данные, представленные в таблице 2.11, можно установить, что введение частиц более крупного размера (640-1410 нм) приводит к определенному улучшению физико-механических свойств по отношению к исходным образцам РСП и БСП. Это позволяет утверждать, что независимо от размера частиц клиноптилолита введение последнего в состав сополимеров пропилена приводит к улучшению основных физико-механических

свойств композитов. Однако, сопоставительный анализ данных приведенных в таблицах 2.10 и 2.11 показывает, что у нанокompозитов с размером частиц 10-110 нм практически по всем свойствам зафиксированы более высокие показатели по свойствам, чем в образцах с размером частиц клиноптилолита в пределах 640-1410 нм.

Таблица 2.11. Влияние концентрации клиноптилолита с размером частиц 640-1410 нм на свойства композитов на основе РСП и БСП

№	Состав полимерного композита, %масс.	Разрушающее напряжение, МПа	Модуль упругости при изгибе, МПа	Относительное удлинение, %	ПТР, г/10мин	Теплостойкость, °С	Температура начала кристаллизации, °С
1	РСП	28.5	975	600	0.36	133	141
2	РСП+5 ктл	30.3	1192	155	0.48	134	141
3	РСП+10 ктл	33.6	1465	125	0.50	134	141
4	РСП+15 ктл	34.2	1507	90	0.49	135	142
5	РСП+20 ктл	33.1	1556	55	0.42	135	142
6	РСП+30 ктл	28.8	1597	15	0.38	135	142
7	БСП	25.6	930	200	0.61	148	155
8	БСП+5 ктл	31.4	1356	120	3.42	150	156
9	БСП+10 ктл	35.5	1429	65	1.79	150	156
10	БСП+15 ктл	34.2	1518	40	1.50	151	156
11	БСП+20 ктл	30.1	1531	20	0.85	151	157
12	БСП+30 ктл	23.9	1628	10	0.57	152	157

Сокращение по таблице: клиноптилолит – ктл

На основании полученных экспериментальных данных можно констатировать, что свойства дисперсно-наполненных полимерных композитов существенным образом зависят от структуры, состава и свойств используемых минеральных наполнителей и полимерной основы. При оценке структуры минеральных наполнителей мы рассматривали в основном размер дисперсных частиц. Совершенно очевидно, что в процессе смешения наполнителя и полимера в расплаве на поверхности частиц образуется межфазный слой, предопределяющий структуру и свойства композитов. Если основываться на известных фактах, согласно которым толщина межфазного слоя изменяется в пределах от 2 до 80 нм, то должно быть понятным насколько существенной может быть роль размерного фактора в формировании граничных областей. Принимая во внимание, что в используемых композитах размер наночастиц не превышает 110 нм, то должно быть понятно, что, в этом случае, плотность, прилегающего на их поверхность ориентированного межфазного полимерного слоя, не может превышать 5-80 нм [32]. Иными словами толщина межфазного слоя не может быть больше размера самой наночастицы.

Таким образом, на основании вышеизложенного можно констатировать, что механохимическая модификация полимеров с клиноптилолитом позволяет получить наполненные композиты, которые по своим физико-механическим, теплофизическим, реологическим характеристикам и способностью к переработке открывают перспективную возможность их широкого внедрения в различных областях техники. На основании проведенных исследований можно констатировать, что везувиан и

клиноптилолит проявляют себя не только, как «усилители» прочности образцов, но и как агенты смазки полиолефинов, способствующие, тем самым, существенному улучшению технологических особенностей их переработки в конструкционные виды изделий.

2.3. Нанокompозиты, полученные в процессе смешения в растворном режиме

Одним из основных требований, предъявляемых к любой полимерной композиции, является высокая однородность всех ее физических и химических характеристик. Такая однородность свойств может быть достигнута только при равномерном распределении всех компонентов по объему. Необходимость равномерного распределения наполнителя является сложной технической проблемой, так как частицы наполнителя склонны к образованию агрегатов и конгломератов частиц различной формы, что резко отрицательно сказывается на потребительских свойствах конечных изделий [33].

Следует отметить, что свойства нанокompозитов, полученных на основе полимерной матрицы и минеральных наполнителей, в определенной степени зависят от способа их получения (см. Рисунок 2.18):

- смешением в расплаве;
- диспергированием наполнителя в растворном режиме;
- полимеризацией *in situ*.

Влияние первого способа на структуру и свойства полимерных композитов было рассмотрено в разделах 2.1 и 2.2. Необходимость проведения исследований по диспергированию наполнителей в полимерном растворе преследовало единственную цель, которая заключалась в

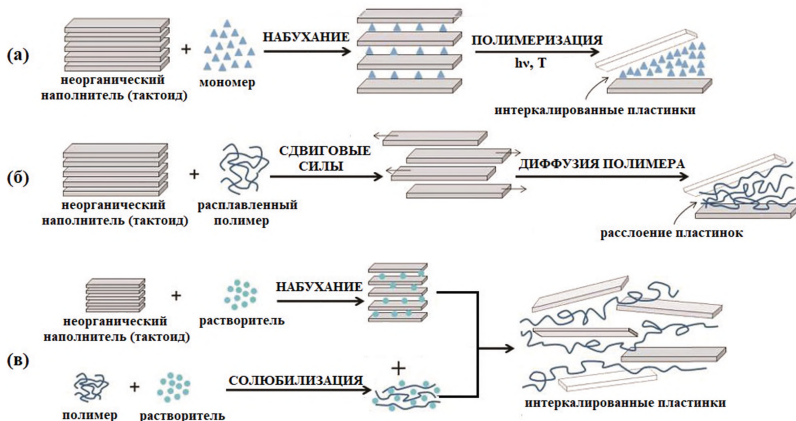


Рисунок 2.18. Схематическое изображение способов получения полимерных нанокомпозитов на основе слоистых минеральных наполнителей: (а) полимеризация, (б) смешение в расплаве, (в) диспергирование наполнителя в растворном режиме [34].

возможности получении композитов с равномерным распределением наночастиц в его объеме и изучении их свойств. Совершенно очевидно, что смешение компонентов в расплаве полимера отличается простотой и технологичностью, но при этом не представляется возможным обеспечить равномерное диспергирование минеральных наполнителей по всему полимерному объему. В случае использования второго метода смешения равномерное диспергирование наполнителя в полимерной массе достигается в сравнительно большей степени [35]. Если рассматривать весь технологический процесс получения композитов, то выигрыш в одной стадии, как правило, создает сложности в реализации другой. Иными словами, обеспечение равномерного диспергирования частиц наполнителя

в растворе полимера, сопровождается появлением дополнительных стадий: осаждения, фильтрации, отделения и сушки материала. Во всяком случае, нами сделана попытка показать влияние растворного метода смешения на изменение основных физико-механических свойств композитных материалов на основе природных минералов и термопластичных сополимеров пропилена.

В таблице 2.12 на примере композитов с 10%масс. содержанием наполнителя приводятся сопоставительные данные по влиянию способа получения композита на их физико-механические характеристики. Из сопоставительного анализа данных представленных в этой таблице можно заметить, что введение наполнителя приводит к увеличению разрушающего напряжения и модуля упругости при

Таблица 2.12. Влияние способа получения нанокompозитов с размером частиц везувиана – 10-105 и клиноптилолита – 10-110 нм на их физико-механические свойства (в расплаве/в растворе)

№	Состав нанокompозита, %масс.	Разрушающее напряжение, МПа	Модуль упругости при изгибе, МПа	Относительное удлинение, %	ПТР, г/10мин
1	РСП+10 вэ	31.4/33.6	1486/1525	65/90	0.93/0.68
2	РСП+10 ктл	34.4/35.3	1511/1593	125/130	2.51/1.92
3	БСП+10 вэ	27.6/29.3	1515/1617	85/105	15.2/11.6
4	БСП+10 ктл	36.2/37.5	1548/1674	155/170	0.55/0.44

Сокращения по таблице: везувиан – вэ, клиноптилолит – ктл.

изгибе. Последнее обстоятельство интерпретируется тем, что в процессе смешения в растворе макроцепи обволакивают частицы наполнителя, образуя своеобразную «шубу», препятствуя тем самым их агломерации [36]. Таким образом, формирование и закрепление полимерного монослоя на поверхности наночастиц, в конечном итоге, обеспечивает их равномерное диспергирование в полимерной матрице. С другой стороны, в большинстве своем ограничивается возможность агломерации наночастиц наполнителя, что положительно сказывается на прочностных характеристиках. Что касается относительного удлинения образцов, то величина этого показателя у нанокompозитов остается несколько выше.

При исследовании влияния наполнителей на ПТР полимерных композитов, можно установить, что в сравнении с образцами, полученными в режиме расплава, в целом наблюдается тенденция к некоторому снижению величины этого показателя на 12.5-13.7%. Но, несмотря на это, ПТР наполненных композитов всегда остается выше, чем у исходных образцов РСР и БСР. Снижение ПТР композитов, полученных в процессе смешения в растворе, можно интерпретировать, исходя из предположения о том, что возможно часть катионитов или ПАВ, находящихся в межслоевом пространстве каолинита (наноглины), вымываются раствором ксилола. Далее, при осаждении композита в изопропиловом спирте, растворенная часть ПАВ остается в фильтрате (смеси ксилола и изопропилового спирта). Естественно, что снижение части смазывающего вещества в составе композите, в конечном итоге отражается на уменьшении их ПТР.

Представлялось интересным рассмотреть изучение влияния размера минеральных частиц и растворного

режима получения композитов на их основные физико-механические свойства. С этой целью в таблице 2.13 приводятся результаты экспериментальных исследований влияния везувиана и клиноптилолита с размером их частиц, соответственно, 510-1290 и 640-1410 нм на основные физико-механические свойства.

Таблица 2.13. Влияние способа получения композитов с размерами частиц везувиана 510-1290 нм и клиноптилолита 640-1410 нм на их физико-механические свойства (в расплаве/в растворе)

№	Состав композита, %масс.	Разрушающее напряжение, МПа	Модуль упругости при изгибе, МПа	Относительное удлинение, %	ПТР, г/10мин
1	РСП+10 вз	29.0/30.6	1246/1497	75/70	0.55/0.42
2	РСП+10 ктл	33.6/35.9	1465/1704	125/110	0.5/0.44
3	БСП+10 вз	27.0/29.5	1311/1423	65/50	10.5/8.8
4	БСП+10 ктл	35.5/37.4	1429/1586	65/40	1.50/1.33

Сокращения по таблице: везувиан – вз, клиноптилолит – ктл.

Анализируя данные приведенные в этой таблице можно заметить, что, как в предыдущей таблице, получение композитов на основе РСП и БСП приводит к закономерному улучшению прочностных характеристик. В тоже время наблюдается некоторое снижение ПТР композитов, возможные причины которого были изложены выше.

Сопоставительный анализ полученных экспериментальных данных еще раз убеждает нас в том, что независимо от способа получения наполненных полимерных систем сравнительно лучшими физико-механическими свойствами обладают наноккомпозиты. Видимо, в данном случае, будет уместным утверждать о том, что преимущественные особенности свойств наноккомпозитных материалов обуславливаются, прежде всего, с особой формой укладки и роста мелкокристаллических образований, способствующие существенному снижению дефектности надмолекулярной конструкции. И наконец, когда размер инородной частицы становится соизмеримой с микроструктурой - первичными структурными агломератами, образованными макросегментами в ориентированном граничном слое, то здесь могут проявляться необычные физические или физико-химические силы, укрепляющие связь полимерной матрицы с поверхностью наполнителя.

Таким образом, на основании вышеизложенного можно констатировать, что введение природного минерального наполнителя – везувиана и структурообразователя – ализарина в состав полимерной матрицы безусловным образом отражается на улучшении ее основных эксплуатационных характеристик. Очевидным и неожиданным фактом является то обстоятельство, что введение даже больших концентраций везувиана не только не ухудшает ПТР полимерных композитов на его основе, а наоборот улучшает величину этого показателя. С одной стороны, эта технологическая особенность рассматри-

ваемых наполненных композитов открывает перспективную возможность получения на их основе высоконаполненных конструкционных материалов для переработки методами экструзии и литья под давлением. С другой стороны, представляется возможным обеспечить значительное снижение себестоимости полимерного композита за счет использования дешевого природного минерального наполнителя. Полученные результаты исследований позволяют утверждать о необходимости проведения дальнейших всесторонних исследований по изучению реологических характеристик полимерных композитов. Подробный анализ технологических особенностей переработки композитов методами экструзии и литья под давлением откроет перспективную возможность практическому применению природного минерала – везувиана Кедобекского месторождения Азербайджана в полимерной промышленности.

На основе проведенных исследований по главе-III можно прийти к следующему основополагающему выводу:

- Исследовано влияние стандартных минеральных наполнителей на основные физико-механические и физико-химические свойства нанокомпозитов на основе сравнительно новых типов термопластичных полиолефинов – статистического сополимера пропилена (РСП) и блок-сополимера пропилен (БЭП). Показано, что введение в пределах 1.0%масс. многофункциональных структурообразователей – ализарина и стеарата цинка в состав вышеуказанных полиолефинов позволяет существенным образом

улучшить прочностные и реологические характеристики композитных материалов на их основе.

- Предлагается наиболее вероятный механизм формирования гетерогенных центров зародышеобразования с образованием мелкосферолитной надмолекулярной структуры с участием структурообразователя и наночастиц наполнителя.
- Методами ИК-спектрального и рентгенфазового анализа нанокompозитов проведен подробный анализ структуры нанокompозитов. В частности, в процессе анализа структуры образцов установлено смещение характерных полос поглощения и рефлексов наполнителя подтверждающее возможность протекания ориентационных процессов макроцепей на ее поверхности. Рассмотрен механизм формирования межфазной области в нанокompозитах во взаимосвязи с прочностными свойствами.
- Впервые выявлены основные закономерности изменения физико-механических свойств полимерных нанокompозитов на основе РСП, БСП и таких природных минералов Азербайджана, как везувиан и клиноптилолит. Показано, что природные минералы по своим прочностным характеристикам не уступают стандартным минеральным наполнителям.
- Главным преимуществом природных минеральных наполнителей заключается в том, что они не только улучшают эксплуатационные свойства нанокompозитов, но и сохраняют реологические особенности расплава на удовлетворительном уровне. Последнее

обстоятельство позволяет получать высоконаполненные полимерные композиты с концентрацией 30-40% масс., которые могут быть рекомендованы для получения конструкционных изделий методами литья под давлением и экструзии.

- Впервые рассмотрена возможность получения нанокомпозитов путем введения наполнителя в растворном режиме, при котором обеспечивается возможность равномерного диспергирования частиц наполнителя в полимерном объеме. Приводится сопоставительная оценка свойств полимерных композитов, полученных в режиме расплава и раствора. Установлено, что нанокомпозиты, полученные в растворном режиме, по ряду прочностных показателей превосходят аналогичные композиты, сформировавшиеся смешением в расплаве.

Литература:

1. Песецкий С.С., Богданович С.П. Нанокомпозиты, получаемые диспергированием глин в расплавах полимеров. *Международная научно-техническая конференция «Полимерные композиты и трибология»*, Гомел, 2015. с. 5.
2. Кахраманов Н.Т. О механизме модифицирования надмолекулярной структуры полиолефинов прививкой акриловых мономеров. *Высокомолекулярные соединения*, 1990, том 32 А, № 11, с. 2399-2403.
3. Кахраманов Н.Т., Баладжанова Г.М., Шахмалиев А.М. Исследование кинетики сорбции привитых

- сополимеров на поверхности наполнителей. *Высокомолекулярные соединения*, 1991, том 32 Б, № 5, с. 325-329.
4. Кахраманов Н.Т., Кахраманлы Ю.Н., Фараджев Г.М. Свойства наполненных кристаллических полимеров. *Азербайджанский химический журнал*, 2007, № 2, с. 135-141.
 5. Sagitova E.A., Prokhorov K.A., Nikolaeva G.Yu., Pashinin P.P., Gerasin V.A., Guseva M.A., Antipov E.M. Quantitative Characterization of Macromolecules Orientation in Intercalated Nanocomposites of Polyolefins/Layered Silicates by Raman Spectroscopy. *Laser Physics*, 2008, v. 18, № 7, pp. 868-881.
 6. Kakhramanov N.T., Arzumanova N.B. The problematic questions of mechanochemical synthesis of polymer compositions during their processing. *Int. Sci. Institute "Educatio". Novosibirsk*, 2015. № 3 (10). pp. 147-148.
 7. Арзуманова Н.Б., Кахраманов Н.Т., Хамедова Л.Х. Влияние различных минеральных наполнителей на структурные особенности и физико-механические характеристики полимерных композитов на основе статистического сополимера этилена с пропиленом. *Международная научно-техническая конференция «Нефтехимический синтез и катализ в сложных конденсированных системах» посвященной 100-летию юбилею академика Б.К. Зейналова*, 29-30 июня, 2017, с. 235.
 8. Кахраманов Н.Т., Дьячковский Ф.С., Буниятзаде А.А. Объемные свойства и кристаллизация

- полимеризационно-наполненного полиэтилена. Сб. IX. Синтез полимеризационнонаполненных полиолефинов. ИХФ АН СССР. Черноголовка, 1982. с. 130.
9. Kakhramanov N.T., Arzumanova N.B., Bayramova I.V., Gahramanly J.N. Structure and properties of polymer composites based on random polypropylene and mineral fillers. *5th International Caucasian Symposium on Polymers and Advanced Materials*, Tbilisi, Georgia, 2-5 July, 2017, pp. 83.
 10. Kahramanov N.T., Arzumanova N.B., Bayramova I.V., Gahramanly J.N. Structure and properties of polymer composites based on statistical ethylene-propylene copolymer and mineral fillers. *Science and Technology of Polymers and Advanced Materials: Applied Research Methods, 1st edition, Part I: Composites and Nanomaterials, Chapter 4, Apple Academic Press*, 2019, pp. 47-55 (Editors: Omari V. Mukbaniani, Tamara N. Tatrishvili, Marc J. M. Abadie, 442 Pages).
 11. Кахраманов Н.Т., Арзуманова Н.Б., Осипчик В.С.Кулиев А.Д., Лалаева Р.Н., Хамедова Л.Х., Ищенко Н.Я. Влияние минеральных наполнителей на основные физико-механические свойства рандом полипропилена. *Пластические массы*, 2017, №1-2, с. 34-37.
 12. Kakhramanov N.T., Arzumanova N.B., Osipchik V.S., Kuliev A.D., Lalaeva R.N., Khamedova L.Kh., Ishchenko N.Ya. The effect of mineral fillers

- on the main physicochemical properties of random polypropylene copolymers. *International Polymer Science and Technology*, 2018, v. 45, no. 2, pp. 59-62.
13. Арзуманова Н.Б., Кахраманов Н.Т., Мустафаева Ф.А. Ализарин и стеарат цинка как структурообразователь в полимерных композитах на основе полиолефинов и минеральных наполнителей. "Международная научная конференция "Актуальные проблемы современных естественных и экономических наук", Гянджа, 4-5 мая 2018, V часть, с. 119-122.
14. Kakhramanov N.T., Arzumanova N.B., Osipchik V.S., Kahramanly J.N., Alieva F.M., Mammadli U.M., Heydarova G.D., Alieva S.S. The role of structurants in the process of formation of structure and properties of polymer composites based on random polypropylene and mineral fillers. *Azerbaijan Chemical Journal*, 2017, №1, pp. 44-49.
15. Arzumanova N.B., Heydərova G.D., Xamedova L.X., Lələyeva R.N., Qəhrəmanov N.T. Mineral doldurucular və polipropilenin birgəpolimerləri əsasında kompozit materiallar. *Akademik M.Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutunun 80 illik yubileyinə həsr olunmuş elmi konfrans*, 2016, s. 314-315.
16. Əzizov A.H., İsmayılzadə A.D., Qəhrəmanov N.T., Məmmədli Ü.M., Arzumanova N.B., Heydərova G.D., Əliyeva F.M. Poliolefin kompozisiyası, *İxirə I 2018 0059*, 2018, Azərbaycan Respublikası.

17. Arzumanova N.B., Xamedova L.X., Lələyeva R.N., Əliyeva S.S., Qəhrəmanov N.T. Etilenin propilen ilə termoplastik birgəpolimerləri və mineral doldurucular əsasında kompozitlərin quruluşu və xassələri. *IX Bakı Beynəlxalq Məmmədəliyev konfransı*, 2016, s. 212.
18. Kakhramanov N.T., Arzumanova N.B., Quliyev A.M., Mammadli U.M., Lalayeva R.N. Physicomechanical properties of nano-composites based on ethylene-propylene block copolymer. *Science and education. Materials of the XIV International Research and Practice Conference*, 2016, Munich, Germany, pp. 7-10.
19. Кахраманов Н.Т., Арзуманова Н.Б., Мамедли У.М., Ляляева Р.Н., Гулиев А.М. Физико-механические свойства нанокompозитов на основе блок-сополимера пропилена с этиленом. *Журнал Химические проблемы*, 2017, №2, с.167-172.
20. Arzumanova N.B., Abdalova S.R. Nanocomposites based on layered silicate minerals. *Gənc tədqiqatçı*, 2017, III cild, №2, s.52-57.
21. Pavelic S.K., Medica J.S., Gumbarevic D., Filosevic A., Przulj N., Pavelic K. Critical Review on Zeolite Clinoptilolite Safety and Medical Applications in vivo. *Frontiers in Pharmacology*, 2018, no. 9, pp. 1350.
22. Arzumanova N.B., Kakhramanov N.T., Khamedova L.Kh. Structural peculiarities of polymer nanocomposites based on ethylene-propylene block copolymer and ethylene-propylene random copolymer filled with vesuviane. *International*

Scientific Conference "Innovative development perspectives of chemical technology and engineering, 28-29 noyabr 2019, pp. 180-181.

23. Браун Г. Рентгеновские методы изучения и структура глинистых минералов. М.: Мир, 1965, 599 с.
24. Герасин В.А., Антипов Е.М., Карбушов В.В., Куличихин В.Г., Карпачева Г.П., Тальрозе Р.В., Кудрявцев Я.В. Новые подходы к созданию гибридных полимерных нанокомпозитов: от конструкционных материалов к высокотехнологичным применениям. *Успехи химии*, 2013, т. 82, № 4, с. 303-332.
25. Кахраманов Н.Т., Гаджиева Р.Ш., Гулиев А.М., Кахраманлы Ю.Н. Влияние различных ингредиентов на свойства полимерных смесей на основе полиамида и полиуретана. *Пластические массы*, 2013, №12, с. 9-13.
26. Салахов И.И., Борейко Н.П., Батыршин А.З., Шуйский М.В., Темникова Е.В., Фатыхов М.Г. Влияние нуклеатора на основе кальциевой соли 1,2-циклогександикарбоновой кислоты на теплофизические и физико-механические свойства полипропилена. *Пластические массы*, 2012, №12, с.9-12.
27. Кахраманов Н.Т., Арзуманова Н.Б., Исмаилзаде А.Д., Осипчик В.С., Мартынова Г.С. Структура и свойства полимерных композитов на основе

- везувиана и полиолефинов. *Пластические массы*, 2017, №3-4, с. 42- 48.
28. Kakhramanov N.T., Arzumanoва N.B. Ismayilzade A.D., Mamedly U.M., Martinova Q.S. Properties of filled composites based on polyolefins and clinoptilolite. *American Scientific Journal*, 2016, № 4 (4) pp. 60-65.
29. Arzumanoва N.B., Xamedova L.X. Kakhramanov N.T. Properties of filled composite materials based on polyolefins and clinoptilolite. *AMEA PMI-nun 50 illik yubileyinə həsr olunmuş elmi konfrans*, 2016, s. 94.
30. Халилов Э.Н., Багиров Р.А. Природные цеолиты, их свойства, производство и применение. *Баку-Берлин*, 2002. 347 с.
31. Xanthos M. Functional fillers for plastics, 2nd edn. *Weinheim: Wiley-VCH*, 2010. 531 p.
32. Петрюк И.П. Влияние параметров дисперсной структуры на содержание межфазного слоя в наполненных полимерах. *Пластические массы*, 2014, №5-6, с.7-9.
33. Кириллина Ю.В., Слепцова С.А., Джин Хо-Чо. Влияние способа смешения компонентов на свойства полимер-силикатного композиционного материала. *АРКТИКА. XXI век. Технические науки*, 2013, № 1, с.13-26.
34. Unalan I.U., Cerri G., Marcuzzo E., Cozzolino C.A., Farris S. Nanocomposite films and coatings using inorganic nanobuilding blocks (NBB): current

applications and future opportunities in the food packaging sector. *RSC Advances*, 2014, v. 4, no. 56, pp. 29393-29428.

35. Brandenburg R.F., Lepienski C.M., Becker D., Coelho L.A.F.

Influence of mixing methods on the properties of high density polyethylene nanocomposites with different carbon nanoparticles. *Matéria (Rio de Janeiro)*, 2017, v. 22, no. 4, e-11888.

36. Arzumanova N.B. Properties of nanocomposites based on polyolefins and mineral fillers obtained in solution mixing process. *II International Scientific Conference of Young Scientists on "Multidisciplinary approaches in solving modern problems of fundamental and applied sciences (Natural sciences)"*, Baku, 3-6 March 2020, pp. 334-335.

ГЛАВА III. РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ

Почему реология так важна при обработке полимеров: потому что полимерные материалы (включающие компаунды, смеси и композитные материалы) по сути – термопластики, а основная масса термопластов перерабатывается через расплав и наиболее распространенными промышленными способами переработки их в изделия являются: свободное литье, литье под давлением, экструзия, прессование и др. При формовании полимерных материалов основное значение имеют процессы течения в условиях сдвигового деформирования. Поэтому реологические свойства наполненных полимерных систем всегда привлекали внимание исследователей, поскольку они являлись практически важными при выборе условий их переработки в изделия. Полимеры имеют низкую температуру обработки, к которым можно применить множество техник обработки. Однако, для них характерно довольно сложное поведение, которое нуждается в хорошем описании для понимания и дальнейшей оптимизации процессов [1, 2].

Переработка полимерного материала или композиции начинается с оценки перерабатываемости, критерием которой является технологичность. Под термином «технологичность» подразумевается комплекс показателей его реологических свойств, так как не существует одного универсального показателя, по величине которого можно было бы судить о технологических свойствах полимерного материала. Чтобы обеспечить бесперебойность и постоянство технологического процесса, необходимо контролировать реологические свойства материала. Связь между структурой и реологическими свойствами является

ключевым фактором при разработке полимеров удовлетворяющих требованиям технологического процесса [3-5].

Каким образом реология используется при решении проблем с материалами, технологической обработкой и рабочими характеристиками, объясняется с помощью единственной схемы. Структурное соотношение «реология-полимер» делает реологию идеальным инструментом для проектирования материалов с конкретными параметрами обработки и конечного использования [схема 3.1]. В то время как реология расплава обеспечивает прямую информацию о технологичности обработки, реология твердой фазы и фазы расплава может быть связана с характеристиками конечного продукта. Кроме того, вследствие вязкоупругого характера расплава, который может привести к желательной и нежелательной анизотропии во время процесса, параметры конечного продукта также зависят от того, как обрабатывается материал [5].

Реологические исследования, проводимые в широком диапазоне температур и напряжений сдвига, позволяют несколько глубже взглянуть на процессы, протекающие в расплаве полимера. Особенно это важно, когда речь идет о наполненных полимерных композитах. Изучение этой проблемы приобретает еще большую актуальность, когда рассматриваются полимерные композиты с использованием наноразмерных минеральных наполнителей. По мнению ряда ученых, улучшение свойств композитов определяется тем, что наночастицы взаимодействуют между собой и с матрицей иначе, чем крупные частицы. Расстояние, на котором происходит это взаимодействие, соизмеримо с размером самих частиц [6].



Схема 3.1. Применение реологии для коррелирования конечных и технологических свойств со структурой полимера. Реология – это ключевой метод характеристики для разработки материалов с заданными физическими свойствами и для управления процессом производства с целью обеспечения качества продукции.

Кроме того, реологические свойства позволяют получить важную информацию при оценке перерабатываемости композитных материалов [7]. Однако систематические исследования по изучению реологического поведения расплавленных полимеров и композитов на их основе в литературе весьма ограничены.

В связи с этим в этой главе основное внимание уделяется исследованию реологических свойств нанокомпози-

тов на основе термопластичных этилен-пропиленовых сополимеров – статистического (рандом) сополимера пропилена (РСП), и блок сополимера пропилена (БСП), таких природных минеральных наполнителей, как везувиан и клиноптилолит. Полученные экспериментальные данные доказывают, что реология композитов существенным образом зависит от типа наполнителя, полимерной матрицы, температуры и прилагаемого напряжения сдвига. Принимая во внимание, что на представленных объектах подобного характера исследования проводится впервые, в этом разделе делается попытка дать подробный анализ процессам, протекающим в расплаве минерально-полимерных композитов.

Отметим что, реологические свойства расплава полимерных материалов измеряли в соответствии с [8] на ка-



*Капиллярный реометр CEAST MF50 фирмы INSTRON:
а) компьютерное управление и б) ручное управление*

пиллярном реометре марки CEAST MF50 (фирмы INSTRON, Италия), который определяет следующие свойства: вязкость, скорость сдвига и напряжение сдвига. Реометр был снабжен соплом, имеющим отношение длины капилляра к диаметру равный – 24. Измерения проводились при четырех температурах (от 190 до 250°C) и пяти нагрузках (от 3.8 до 21.6 кг), потому что, в соответствии с экспериментальной статистикой, это минимальное количество экспериментальных точек, которые обеспечивают актуальность выводов о процессе или явлении [9].

3.1. Реологические свойства полимерных нанокомпози- тов на основе рандом сополимера пропилена и везувиана, клиноптилолита

В результате введения наполнителя в полиолефины обеспечивается возможность улучшения их твердости и прочностных характеристик, которая, как правило, сопровождается ухудшением других наиболее важных технологических свойств композитов – текучести расплава и относительного удлинения. Последнее обстоятельство становится еще более проблематичным, когда в качестве объекта исследования используют наполненные композиты на основе экструзионных марок полиолефинов, которые, как известно, и без наполнителя характеризуются очень низкими значениями показателя текучести расплава (ПТР), в пределах 0.2-1.0 г/10 мин [10, 11].

С позиций переработки наполненных композитов важную роль играют особенности их течения. Измерение показателя текучести расплава происходит при одной постоянной скорости потока расплава, а следовательно и

при постоянной скорости сдвига, и не дает полной информации о поведении полимера при разных скоростях сдвига. Поэтому целесообразно проводить реологические исследования полимерных композитов [12].

Реологические свойства наполненных композиций определяются химической природой полимерной матрицы и наполнителя, взаимодействием между компонентами, а также возможностью образования при определенных степенях наполнения достаточно прочной пространственной структуры частицами твердой фазы [13, 14]. Для наполнителей с анизометрическими частицами, каковыми являются слоистые глины, нельзя исключать также эффект ориентации в потоке, который может существенно влиять на вязкоупругие свойства композиций.

Проводимые нами исследования показали, что имеются такие природные минеральные наполнители, которые способны не только улучшить прочностные показатели полимерного композита, но и существенно повлиять на повышение текучести расплава [15-18]. Такой подход к подбору и использованию минеральных наполнителей позволяет одновременно решить 3 основные задачи:

- добиться существенного снижения себестоимости материала;
- обеспечить удовлетворительные прочностные характеристики композитов;
- улучшить реологические показатели композита необходимые для его эффективной переработки методами экструзии или литья под давлением.

Поэтому, целью проводимых исследований является разработка универсальных наполненных полимерных композитов, отвечающих вышеназванным технологическим

условиям. Для получения более полной картины характера изменения текучести расплава полимерных композитов в широком диапазоне температур и напряжений сдвига, на примере образцов РСП с 10%масс. содержанием везувияна и 10%масс. содержанием клиноптилолита было проведено раздельное изучение их реологических характеристик.

Как известно, для неньютоновских жидкостей выполняется закон Оствальда – Вейля, связывающий сдвиговое напряжение (τ) со скоростью развития сдвиговой деформации ($\dot{\gamma}$):

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

где η – вязкость; n – показатель степени. После логарифмирования закона Оствальда-Вейля получаем зависимость:

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

которая линейна в координатах « $\ln \tau - \ln \dot{\gamma}$ », что позволяет по отрезку на оси ординат определить вязкость, а по тангенсу угла наклона прямой – показатель степени n . Однако уравнение Оствальда – Вейля практически никогда не выполняется для расплавов полимеров, так как величина вязкости расплава зависит от величины сдвигового напряжения. Поэтому прибегают к построению кривых течения, т.е. зависимостей типа $\ln \dot{\gamma} = f(\ln \tau)$ и определению эффективной вязкости в каждой точке по уравнению:

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

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

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

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

сдвиговой деформации можно рассчитать исходя из измерения расхода расплава композита:

$$Q = \pi R^2 V,$$

где V – скорость перемещения поршня; R – радиус камеры ($R = 5$ мм) по уравнению:

$$\gamma = Q/(\pi r^2).$$

В зависимости от типа наполнителя эффект улучшения текучести расплава композитов достигается по-разному. Чтобы разобраться с основными причинами, способствующими улучшению текучести расплава полимерных композитов, обратимся вначале к поэтапному анализу реологических кривых течения исходного и наполненных композитов РСП, представленных на рис. 3.1(а, б, в). Анализируя кривые течения на рис. 3.1(а, б) можно установить, что в обоих образцах во взятом широком интервале напряжений сдвига они имеют S-образную форму.

Согласно этим данным на кривых течения четко отмечается наличие двух ветвей близких к области ньютоновского течения. Нижняя ветвь характеризует область наибольшей ньютоновской вязкости, а верхняя – наименьшей ньютоновской вязкости. Средний участок носит название структурной ветви и характеризует неньютоновскую область течения полимерного расплава. На нем с изменением напряжения сдвига происходит изменение вязкости расплава. Если в области, близкой к наибольшей ньютоновской вязкости (рис. 3.1 а), повышение температуры от 190 до 250°C при $\lg \tau = 3.68$ приводит к резкому возрастанию скорости сдвига, т.е. $\lg \gamma$ от -1.02 до -0.36 (на величину 0.66), то в области наименьшей ньютоновской вязкости рост температуры при $\lg \tau = 4.52$ сопровождается изменением скорости сдвига в сравнительно меньшей

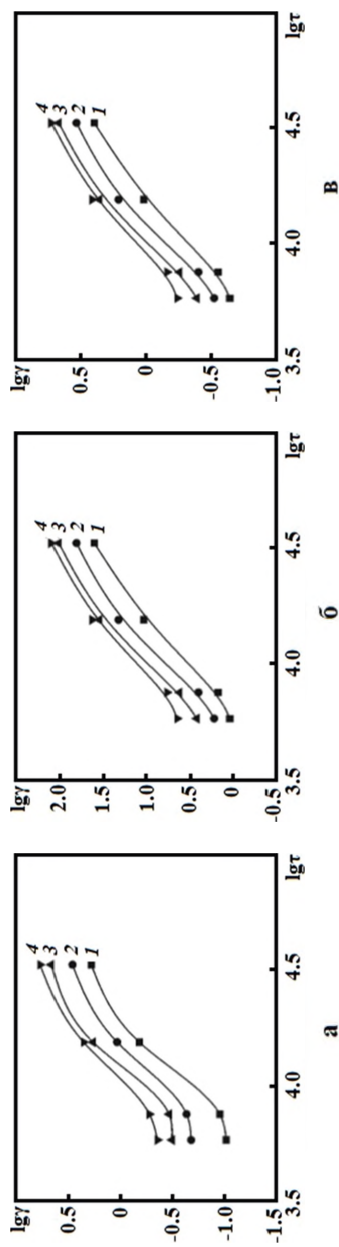


Рисунок 3.1. Кривые течения: а - исходного РСП, б - РСП, наполненного 10% масс. везувияном, в - РСП, наполненного 10% масс. клиноптилолитом, в логорифмических координатах при температуре: 1-190°C; 2-210°C; 3-230°C; 4-250°C.

степени, т.е. от 0.27 до 0.76 (на величину 0.49). Аналогичного характера изменения скорости сдвига от температуры установлено и на кривых течения наполненных композитов (рис. 3.1 б, в). К примеру, для нанокомпозитов РСП+10% масс. везувиан при $\lg t = 4.52$ разница в скоростях сдвига составляет $\lg \gamma = 0.5$, а в композитах РСП+клиноптилолит $\lg \gamma = 0.45$. Это обстоятельство свидетельствует о том, что течение расплава полимеров представляет собой сложный процесс течения агрегатов макроцепей. В процессе увеличения термомеханического воздействия на расплав полимера в материальном цилиндре экструдера повышается степень термофлюктуационного распада этих агрегатов, что согласно теории Френкеля-Эйринга способствует снижению вязкости расплава и соответственно увеличению скорости сдвига. Есть основание полагать, что, чем больше размер агрегатов макроцепей в расплаве при относительно низких температурах, тем интенсивнее начинается их термофлюктуационный распад с ростом температуры [1, 19, 20]. Следует обратить внимание на одно важное обстоятельство, заключающееся в том, что, если для исходного РСП максимальная скорость сдвига во взятом интервале температур (рис.3.1, а) в логарифмическом выражении составляет величину, порядка, 0.76, то в случае наполненного везувианом композита (рис. 3.1, б) она равна 2.11, а в композитах, наполненных клиноптилолитом составляет величину 0.60 (рис. 3.1 в). Иными словами, после введения 10%масс. везувиана скорость сдвига композита не уменьшилась, а, наоборот, возросла в 2.8 раза. И высокая скорость течения расплава композита РСП+везувиан сохраняется практически на всем интервале

температур 190 – 250°C и напряжения сдвига в логарифмических выражениях 3.77 – 4.52.

В отличие от везувиана, введение 10%масс. клиноптилолита в состав РСП приводит, наоборот, к неравномерному изменению соотношения скоростей сдвига в сравнении с исходным РСП. В процессе анализа кривых течения композитов на основе РСП+10%масс. клиноптилолит становится очевидным, что в отличие от везувиана, клиноптиллолит в зависимости от температуры и напряжения сдвига совершенно по-иному реагирует на текучесть композита. Так, например, в интервале температур 190-210°C и напряжении сдвига в логарифмических выражениях 3.77-3.88 скорость течения расплава у композита выше, чем у РСП. Однако, при температуре опыта в пределах 230-250°C и напряжения сдвига $\lg \tau = 4.19-4.52$ скорость сдвига расплава РСП превалирует над скоростью течения композита РСП+клиноптиллолит. Обнаруженная закономерность в изменении текучести расплава у композита РСП+клиноптиллолит свидетельствует о сложных физико-химических процессах, протекающих на границе раздела полимер-наполнитель. Во всяком случае, становится очевидным, что течение расплава полимера в одноосном направлении представляет собой течение первичных структурных образований – агломератов, которые в процессе термо-механического воздействия могут претерпевать определенные структурные превращения.

Таким образом, течение двухфазных систем отличается от течения исходных полимеров. Исходя из степени фазового разделения, можно предположить о существовании двух типов двухфазного течения:

1. двухфазный поток расплава наполненной композиции, в которой один компонент существует как

дисперсная фаза, а другой, как дисперсная среда, образующая непрерывную фазу;

2. послойное течение, в которой оба компонента образуют непрерывные фазы, имеющие непрерывную поверхность раздела.

В этом случае возможен только первый тип двухфазного течения, который возможен в образцах содержащих наполнитель в количестве до 40-50%масс. При этом эффект «дилатансии», связанный с увеличением объема расплава в двухфазных системах нами обнаружено не было.

Для наглядности обратимся к рисунку 3.2 (а,б,в), где в принятом интервале температур приводятся кривые зависимости вязкости расплава РСП и его наполненных композитов от скорости сдвига. Если проанализировать эти зависимости, то можно установить, что и на этих кривых зафиксированы неоднозначные изменения вязкости композитов. Если для РСП и его композита с везувианом можно четко зафиксировать области изменения вязкости близкие к ньютоновскому течению, то у наполненных клиноптилолитом образцов этот эффект не наблюдается. Иными словами, течение композитов на основе РСП+клиноптилолит протекает преимущественно в неньютоновской области, т.е. в области, где эффективная вязкость расплава зависит от напряжения сдвига. По всей видимости, возникающая аномалия вязкости расплава зависит от внутри- и межмолекулярного взаимодействия на границе раздела полимер-наполнитель. Под действием сдвиговых напряжений макромолекулы и их агломераты, а также агломераты, возникшие на гетерогенных центрах зародышеобразования, ориентируются вдоль направления сил потока в канале, изменяя, тем самым,

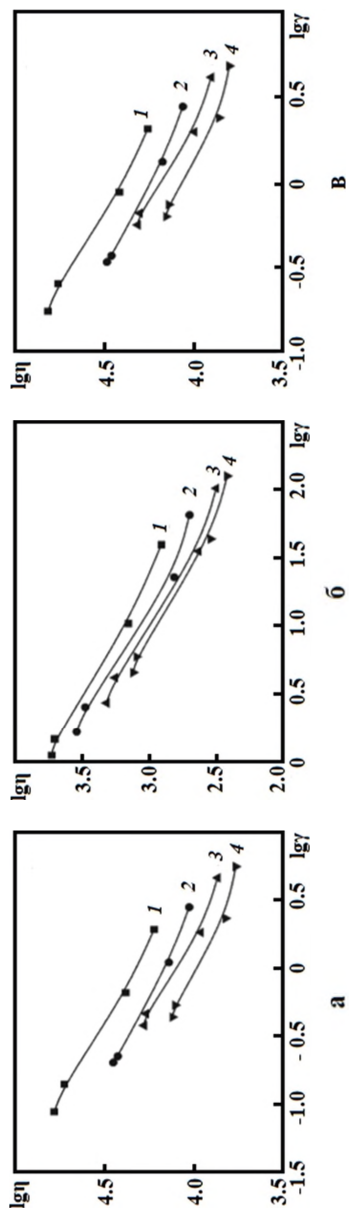


Рисунок 3.2. Зависимость вязкости: а – исходного РСП, б – РСП, наполненного 10% масс. везувияном, в – РСП, наполненного 10% масс. клиноптилолитом, от скорости сдвига в логарифмических координатах при температуре: 1-190°C; 2-210°C; 3-230°C; 4-250°C

микроструктуру, а соответственно и вязкость расплава.

Область наибольшей ньютоновской вязкости соответствует очень малым деформациям сдвига. При этих режимах течения не происходят какие-либо структурные изменения, а следовательно и изменение вязкости расплава. Поэтому, полагаем, что в области малых градиентов скоростей сдвига интенсивность теплового движения макромолекул достаточна для того, чтобы препятствовать ориентации молекулярных клубков и надмолекулярных образований. В этом случае допускается, что структура полимера заметно не меняется, а расплав ведет себя, как ньютоновская жидкость. При высоких скоростях сдвига вязкость расплава, достигнув наименьшего значения, практически не меняется. Сам факт существования на кривых течения областей близких к ньютоновскому, сами по себе не создают какие-либо сложности для процесса переработки полимерных нанокомпозитов, где реологический фактор является определяющим технологическим показателем.

Если для переработки методом литья под давлением характерны очень высокие скорости впрыска полимерной массы в прессформу, то в рассматриваемом случае течение расплава может протекать в области соответствующей структурной ветви и, в какой-то мере, становится ближе к области наименьшей ньютоновской вязкости. В процессе экструзии, наоборот, процесс выхода полимерной массы из сопла осуществляется при относительно низких скоростях сдвига, который также протекает в области структурной ветви (неньютоновской области) и может в какой-то мере приближаться к области наибольшей ньютоновской вязкости.

Как было отмечено, наноглина в составе везувиана и клиноптиллолита характеризуется слоистой структурой. Алумосиликатные пластины наноглины в результате Ван-дер-Ваальсовского взаимодействия самоорганизуются, формируя тактоиды с галереями в межслоевом пространстве [18, 20]. Слоистые глинистые силикаты имеют двухуровневую кристаллическую структуру, представляющие собой чередования тетраэдрических слоев кремнезема. Каждый слой находится на некотором расстоянии от другого слоя, определяемом силами Ван-дер-Ваальса, и между слоями образуется межслоевое пространство – «галерея» [21-23]. В процессе интеркаляции макроцепей полимера в галереи наноглина может полностью расслаиваться или становится разупорядоченной до отдельных монослоев в полимерной матрице, т.е. в итоге получаем расслоенный нанокомпозит, который, собственно, и предопределяет хорошую текучесть гетерогенных агрегатных структур в расплаве полимерного композита.

В таблице 3.1 представлены результаты исследования зависимости вязкости расплава от концентрации наполнителя и температуры при различных фиксированных в логарифмическом выражении значениях напряжения сдвига, т.е. 3.77 и 4.19. Необходимость проведения подобных исследований заключается в том, что не только температура, но и напряжение сдвига вносят существенный вклад в закономерность изменения вышеуказанных реологических характеристик. В ряде случаев мы наблюдали несколько необычные изменения величины этих показателей в зависимости от типа наполнителя и полимерной основы, которые не всегда представлялось возможным интерпретировать, основываясь только-лишь на стандартных представлениях о поведении полимерных композитов в режиме расплава.

Таблица 3.1. Зависимость вязкости расплава от температуры и концентрации минерального наполнителя в композите на основе РСП при различных значениях напряжения сдвига

Состав полимерного компонента	Вязкость расплава ($\lg\eta$) при $\lg\tau = 3.77$				Вязкость расплава ($\lg\eta$) при $\lg\tau = 4.19$			
	190°C	210°C	230°C	250°C	190°C	210°C	230°C	250°C
РСП	4.79	4.46	4.15	3.91	4.37	4.15	3.94	3.82
РСП+5%масс. в3	4.71	4.42	4.28	4.08	4.43	4.15	4.07	3.92
РСП+10%масс. в3	3.74	3.55	3.32	3.12	3.16	2.83	2.63	2.54
РСП+15%масс.в3	4.72	4.43	4.17	3.99	4.33	4.15	3.96	3.86
РСП+5%масс. КТЛ	4.56	4.41	4.30	4.19	4.43	4.29	4.16	4.04
РСП+10%масс. КТЛ	4.61	4.43	4.28	4.22	4.52	4.35	4.19	4.08
РСП+15%масс. КТЛ	4.63	4.44	4.30	4.19	4.53	4.35	4.22	4.08

Сокращения по таблице: везувиан – в3, клиноптилолит – ктл.

Согласно данным, приведенным в таблице 3.1 можно заметить, что введение 10%масс. везувиана в состав РСП приводит к резкому снижению вязкости расплава композита. Так, например, если максимальное значение вязкости в логарифмических координатах для исходного РСП при 190°C составляет величину 4.81, то для композита с 10% масс. содержанием везувиана максимальное значение вязкости при той же температуре составляет 3.75, т.е. снижается в 1.3 раза. В композитах на основе РСП+5%масс. и РСП+15%масс. везувиана вязкость возрастает. При этом, она всегда остается ниже, чем у исходного РСП только при температуре 190-210°C. При температуре свыше 210°C вязкость вышеуказанных нанокомпозитов становится выше, чем у исходной полимерной матрицы. Как видно из таблицы 3.1, в отличие от везувиана, увеличение концентрации клиноптилолита от 5.0 до 15.0%масс. в составе РСП приводит к закономерному повышению вязкости расплава композита. Анализируя данные представленные в этой таблице можно заметить, что введение 5.0-15.0%масс. клиноптилолита в состав РСП приводит к снижению вязкости расплава только в пределах температуры 190-210°C и напряжении сдвига, равном $\lg\tau=3.77$. При температуре расплава свыше 210°C вязкость расплава в композитах становится выше, чем у исходного РСП. При напряжении сдвига равном $\lg\tau=4.19$ вязкость композитов независимо от температуры остается выше, чем у РСП. При этом, несмотря на то, что в составе клиноптилолита имеется 12% масс. каолинита эффект снижения вязкости в этих образцах практически не наблюдалось. Полученные результаты исследования еще подтверждают мнение о том, что реологические свойства целиком зависят от мно-

жества факторов, включающих – структурные особенности исходной полимерной матрицы, тип наполнителя, напряжение сдвига и температуру расплава [24, 25].

На рисунке 3.3(а, б, в) приводится зависимость вязкости расплава рассматриваемых полимерных материалов от температуры в Аррениусовских координатах [$\lg \eta = f(1/T)$]. Из сопоставительного анализа полученных результатов исследования можно установить, что в области неньютоновского течения полимеров зависимость вязкости от температуры представлена в виде кривой. Нелинейная зависимость $\lg \eta$ от $(1/T)$, на наш взгляд, подтверждает предположение об определенном процессе распада ассоциатов макроцепей, особенно при температуре 210°C и выше. Под действием теплового флуктуационного движения происходит разрыв и восстановление вторичных связей в ассоциатах макроцепей, а следовательно уменьшение вязкости. Согласно теории Френкеля-Эйринга, если скорость разрушения ассоциатов макроцепей превалирует над скоростью восстановления, линейность зависимости нарушается и тем выше становится скорость их течения. И, если скорость разрушения ассоциатов макроцепей равна скорости восстановления динамического равновесия, то зависимость $\lg \eta$ от $1/T$ носит прямолинейный характер. И поскольку зависимость вязкости от температуры выражается в виде кривой, то энергия активации вязкого течения будет величиной переменной. В таких случаях обычно определяют «кажущуюся» энергию активации вязкого течения [1]. Энергию активации вязкого течения определяли из уравнения Эйринга для вязкости:

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

где A – предэкспоненциальный множитель; E – энергия

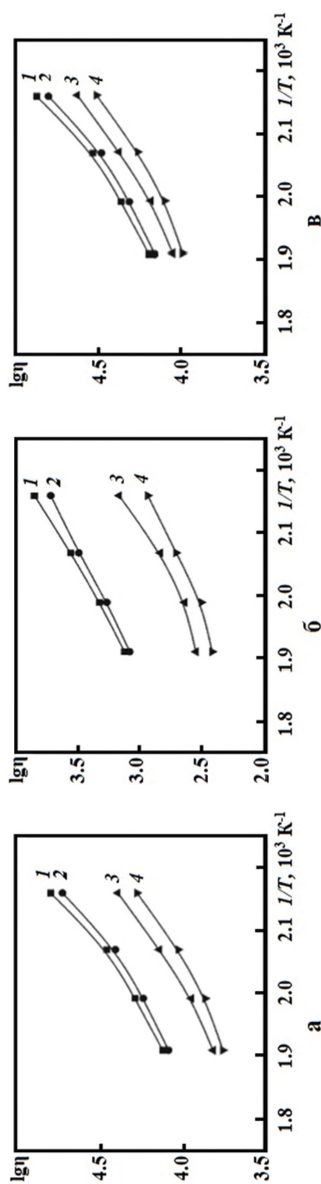


Рисунок 3.3. Температурная зависимость вязкости: а – исходного РСП, б – РСП, наполненного 10% масс. везувианом, в – РСП, наполненного 10% масс. клиноптилолитом, в аррениусовских координатах при нагрузках: 1 - 3,8 кг; 2 - 5,0 кг; 3 - 10,0 кг; 4 - 21,6 кг

активации вязкого течения; R – универсальная газовая постоянная; T – температура. Логарифмируя уравнение Эйринга, получим:

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

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

$$E = 2.3Rtga.$$

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

Было установлено, что для исходного РЭП кажущаяся энергия активации вязкого течения в температурной области 190-210°C составляет 88.3 кДж/моль, а в диапазоне температур 230-250°C в зависимости от напряжения сдвига изменяется в пределах 33.5-55.3 кДж/моль. Есть основание полагать, что при относительно низких температурах требуется больше энергии для разрушения и восстановления агломератов в режиме установившегося течения. С повышением температуры возрастает термофлюктуационный распад агломератов и энергия, необходимая для распада и восстановления агломератов, становится значительно ниже.

Если обратить внимание на рисунок 3.3(б) то можно установить, что при напряжении сдвига $\lg \tau = 3.77-3.88$ зависимость вязкости от температуры для наполненного везувианом нанокомпозита изменяется по одинаковой закономерности. Однако, при напряжениях сдвига, равных в логарифмическом выражении 4.19 и 4.52 зависимость $\lg \eta$ от $1/T$ выражается в виде кривой. На основании данных представленных на рисунке 3.3(б)

введение везувиана в состав РСП приводит к существенным изменениям кажущейся энергии активации вязкого течения композитов. Характерно, что при температуре опыта, равном 230-250°C, кажущаяся энергия активации вязкого течения композита составляет 23.0 кДж/моль, а на участке температуры 190-210°C равна 48.0-55.0 кДж/моль.

В случае образцов на основе РСП+клиноптилолит (рисунок 3.3(в)) зависимость $\lg \eta$ от $1/T$ практически выражается в виде прямой и составляет величину, порядка 46.0-48.0 кДж/моль. В отличие от предыдущих образцов представленные кривые не характеризуется скачкообразным изменением вязкости от напряжения сдвига. В данном случае, видимо, будет уместно утверждать о том, что наночастицы клиноптиллолита характеризуются, с одной стороны, более равномерным распределением в объеме полимерной матрицы, а с другой, сравнительно более устойчивой структурой агломератов, не подверженных резкому и спонтанному термофлюктуационному распаду под одновременным воздействием напряжения сдвига и температуры расплава.

Для оценки технологических факторов переработки рассматриваемых нанокомпозитов и оценки состояния полимеров в режиме установившегося течения обычно пользуются универсальной температурно-инвариантной характеристикой вязкости [26]. Использование этого метода позволяет значительно упростить измерение вязкости в широком диапазоне температур и напряжений сдвига путем экстраполяции в область высоких скоростей сдвига. Как видно из рисунка 3.4, с увеличением приведенной скорости сдвига ($\gamma \dot{\eta}_0$) приве-

денная вязкость (η_3/η_0) уменьшается, где η_0 – наибольшая ньютоновская вязкость, а η_3 – эффективная вязкость расплава. Горизонтальный участок на этой кривой, расположенный параллельно оси абсцисс, т.е. где $\eta_3=\eta_0$, однозначно свидетельствует о существовании области ньютоновского течения при малых скоростях течения.

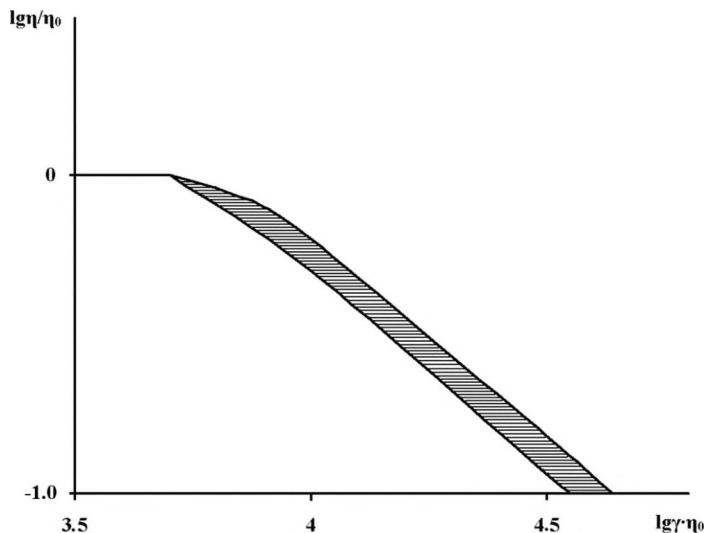


Рисунок 3.4. Температурно-инвариантная характеристика вязкостных свойств РСП и его наполненного резиновым композита.

Существование универсальной характеристики вязкостных свойств полимерных материалов объясняется кооперативным характером деформирования макроцепей в потоке и свидетельствует о том, что влияние скорости деформирования на молекулярное взаимодействие и разрушение надмолекулярной структуры полимеров в вязкотекучем состоянии вне зависимости от

их природы, по крайней мере, качественно имеет одинаковый характер. Как известно, переработка термопластичных полимеров методами экструзии и литья под давлением осуществляется при различных скоростях сдвига, которые трудно определить, пользуясь только кривыми течения. Поэтому, на основе полученной универсальной характеристики вязкостных свойств полимеров можно путем экстраполяции в область высоких скоростей сдвига производить приближенные расчеты его эффективной вязкости в достаточно широком интервале температур, близких к обычным условиям переработки полимеров.

Таким образом, на основании проведенных реологических исследований нанокомпозитов на основе РСП, можно констатировать, что природные минералы везувиан и клиноптилолит являются достаточно интересными с научной точки зрения и практически вполне обоснованными для получения на их основе прочных и технологичных с точки зрения их переработки конструкционных изделий.

3.2. Реологические свойства нанокомпозитов на основе блок сополимера пропилена и природных минеральных наполнителей

Варьируя концентрацией наполнителя в полимерной матрице, представляется возможным получить целую гамму новых типов полимерных композитов, наделенных различной комбинацией эксплуатационных характеристик. При этом выбор типа наполнителя определяется в зависимости от того, какие именно свойства прогнозируется улучшить при разработке полимерного материала. С одной стороны, необходимо подбирать наполнители,

смешение которых с полимером приводило бы к снижению себестоимости конечного продукта, а с другой, способствовало бы улучшению их качественных характеристик. Применение минеральных наполнителей позволяет регулировать технологические и термодформационные параметры полимерных композитов [27-29].

Следует принять к сведению, что в процессе переработки полимерных композитов вязкость расплава играет ключевую роль, в особенности, в процессе их экструзии и литья под давлением. Известно также, что введение большинства минеральных наполнителей в состав полиолефинов сопровождается существенным повышением вязкости расплава, которая, в конечном итоге, способствует затруднению процесса переработки полимерных композитов. В таких случаях наиболее оптимальным решением является повышение температуры расплава в материальном цилиндре. Однако, повышение температуры расплава чревато появлением риска термоокислительной деструкции, которое также нежелательно, так как может привести к ухудшению качества полимерного композита. В ряде работ для снижения вязкости полимерных композитов, часто практикуют применение пластификаторов или агентов смазки, которые в той или иной степени позволяют снизить вязкость расплава и проводить переработку в более мягком температурном режиме [30, 31].

Но, как показали результаты исследований [32], существует ряд уникальных природных минеральных наполнителей, которые способствуют не повышению, а понижению вязкости расплава полимерного композита. В этом случае, представляется возможным осуществлять введение более высоких концентраций наполнителя, при

котором вязкость композита всегда будет ниже вязкости исходной полимерной матрицы.

В связи с этим, в данном разделе основное внимание акцентируется на исследовании особенности нанокompозитов на основе БСП и природных минералов – везувиана и клиноптилолита, преимущественные, с реологической точки зрения. Необходимость проведения этих исследований, прежде всего, вызвано тем, что БСП, также, как и РСП, относится к числу сравнительно мало изученных промышленных полиолефинов. Отсутствие систематических исследований по изучению влияния различных наполнителей на комплекс физико-механических свойств БСП не позволяет прогнозировать возможность получения на его основе конструкционных материалов с заранее заданными характеристиками. Вовсе не приводятся данные по глубокому изучению реологических свойств БСП и нанокompозитов на его основе, что в совокупности не позволяет провести всесторонний анализ и выработку рекомендаций по их переработке методами литья под давлением и экструзии. В этой связи, в данном разделе нами приводятся результаты исследования влияния концентрации и типа природных минералов Азербайджана – везувиана и клиноптилолита, а также температуры и напряжения сдвига на скорость сдвига, эффективную вязкость расплава и энергию активации вязкого течения полимерных нанокompозитов.

На рисунке 3.5 (а, б, в) приводятся кривые течения исходного БСП и его нанокompозитов БСП+10%масс. везувиан и БСП+10%масс. клиноптилолит. Анализируя кривые течения исходного БСП можно установить, что во взятом интервале напряжений сдвига и температуры на них просматриваются практически 3 области течения:

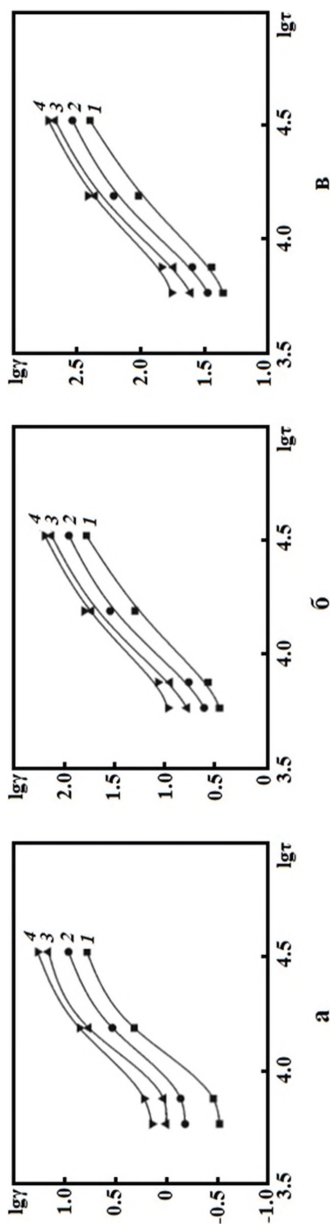


Рисунок 3.5. Кривые течения: а - исходного БСП, б - БСП, наполненного 10%масс. везувианом, в - БСП, наполненного 10%масс. клиноптилолитом, в логорифмических координатах при температуре: 1-190°С; 2-210°С; 3-230°; 4-250°С.

- сравнительная большая неньютоновская область течения;
- наибольшая ньютоновская область течения (при низких напряжениях сдвига);
- наименьшая ньютоновская область течения (при высоких напряжениях сдвига).

Однако, при исследовании кривых течения нанокомпози́тов при различных температурах форма кривых течения меняется в зависимости от типа наполнителя. Последнее обстоятельство свидетельствует о существенном различии в механизме одноосного течения агломератов и формирования гетерогенных центров зародышеобразования. Из сопоставительного анализа кривых течения на рисунке 3.5 (б, в) можно заметить, что введение вышеуказанных минеральных наполнителей приводит к существенному возрастанию скорости сдвига нанокомпози́тов. Совершенно ясно, что течение нанокомпози́тов в расплаве представляет собой течение агломератов, сформировавшихся одновременно за счет гомогенных и гетерогенных центров зародышеобразования. Гомогенные центры образуются в расплаве за счет протекания «самоориентационных» процессов макроцепей, сопровождающихся в условиях динамического равновесия восстановлением и разрушением неустойчивых надмолекулярных образований – агломератов. В процессе введения наполнителя в полимерную матрицу на поверхности наночастиц происходит ориентация макроцепей с образованием своеобразных гетерогенных центров зародышеобразования. В расплаве нанокомпози́та существует оба типа центров зародышеобразования. Мы полагаем, что равномерное увеличение скорости сдвига нанокомпози́тов от температуры связано, прежде всего, с устойчивостью и регулирую-

шей способностью гетерогенных центров зародышеобразования в расплаве. В этом случае, процесс термофлуктуационного распада и восстановлению агломератов контролируется гетерогенными центрами.

Из сопоставительного анализа кривых течения на рисунке 3.5 можно установить, что, вопреки общепринятым представлениям, скорость сдвига у наполненных нанокмпозитов оказывается в несколько раз выше, чем у исходного БСП. Так, например, при напряжении сдвига 4.19 в логарифмическом выражении и температуре 250°C скорость сдвига у композита БСП+10%масс. везувиан и композита БСП+10%масс. клиноптилолит выше, чем у БСП соответственно в 3.2 и 3.7 раза. Проведение многочисленных экспериментальных исследований и накопление данных по реологическим особенностям течения полимеров позволили выявить основные причины столь резко го повышения текучести наполненных композитов.

Обнаруженный эффект такого резкого увеличения скорости сдвига композитов можно интерпретировать, исходя из предположения о том, что:

- в процессе нагревания расплава в присутствии везувиана возможно протекание термодеструкции сопровождаемое снижением молекулярной массы полимерной матрицы;
- существует особая форма взаимодействия между полимерной основой и частицами наполнителя;
- в процессе нагревания везувиан выделяет вещества, способствующие улучшению текучести расплава композитов.

В данном случае нет иного предположения, которое могло бы объяснить улучшение текучести расплава

композитов. Результаты теплофизического анализа образцов показали, что процесс термоокислительной деструкции в рассматриваемых нанокомпозитах протекает при температуре 265-285°C. В связи с этим, версия термического разложения полимерной основы при 190-250°C не имела под собой реальной основы.

Другая версия заключается в возможном существовании определенной взаимосвязи макроцепь–частица наполнителя, которая в зависимости от температуры опыта способствовала бы быстрому распаду агломератов в потоке расплава с последующим падением его вязкости. Однако, подобная версия присуща для многих полимерных композитов, сформировавшихся на гетерогенных центрах зародышеобразования.

Оставалось предположить, что в процессе проведения эксперимента наполнитель, в данном случае везувиан или клиноптилолит, выделяют смазывающие вещества, которые безусловным образом сказываются на улучшении текучести композитов на основе РСП.

В, частности, было установлено, что в составе везувиана содержится 9.7%масс., а в составе клиноптилолита – 12%масс. каолинита или наноглины, которая, как известно, характеризуется слоистой структурой [21-23, 33]. Есть основание полагать, что в процессе термомеханического перемешивания полимерной композиции с наночастицами везувиана или клиноптилолита макроцепи БСП интеркалируют в межслоевое пространство наноглины с последующим распадом ее слоистой структуры на более мелкие. Иными словами, образуется эксфолиированный нанокомпозит с расслоением слоев наноглины на единичные нанослои с последующим их диспергированием в полимерной матрице [34].

Следовательно, распад слоистой структуры наноглины в составе везувиана или клиноптиллолита на отдельные монослои способствует снижению уровня взаимодействия между макроцепями и поверхностью частиц наполнителя, которая существенным образом сказывается на снижении вязкости и в целом на реологических свойствах композита. Анализ рассматриваемого полимерного композита позволило утверждать, что текучесть расплава композита в большей степени связано с подвижностью макроцепей на границе фаз [35-37]. Уменьшение количества макромолекул в слое, контактирующей с наполнителем, приводит к локальному снижению вязкости этого слоя, в результате чего облегчается скольжение частиц в полимерной матрице. При этом, следует принять во внимание, что в межслоевом пространстве наноглины возможно наличие полярных жидкостей (глицерина), обменных катионов или анионов, или поверхностно-активных веществ, которые после распада слоевых структур на более мелкие способны мигрировать в полимерную матрицу в качестве смазки с последующим существенным улучшением скорости течения нанокомпозитов [38]. Во всяком случае, это единственная экспериментально подтвержденная версия для осмысленной и толковой интерпретации столь резкого повышения скорости течения расплава нанокомпозитов.

Характерно, что при исследовании реологических характеристик нанокомпозитов на основе РСП+клиноптиллолит нами не было установлено улучшение скорости сдвига при всех фиксированных значениях температуры и напряжения сдвига. Исходя из чего, можно полагать, что, при прочих равных условиях, на изменение реологических характеристик композитов влияют и структурные особен-

ности макроцепи полиолефина. Под структурой макроцепи имеется в виду ее разветвленность, равномерность распределения боковых ответвлений в макроцепи и длина бокового ответвления, а также в целом степень кристалличности полиолефина. РСП отличается от БСП тем, относится к числу статистических полимеров. Статистический характер распределения боковых ответвлений, с одной стороны, приводит к низкой кристалличности полимерной массы, а с другой, ухудшает текучесть расплава, затрудняются процессы формирования на поверхности части наполнителя равномерного полимерного монослоя. Кристалличность РСП составляет 37%, а БСП – 56%. Поэтому, можно полагать, что сравнительно более кристаллическая полимерная компонента в составе композитов способствует формированию агломератов, распад и восстановление которых в расплаве, благоприятно сказывается на улучшении текучести расплава.

Другим важным показателем реологических особенностей полимерных материалов является зависимость вязкости от скорости сдвига, которая представлена на рисунке 3.6 (а, б, в). Анализируя кривые на этих рисунках можно установить, что вязкость наполненных композитов в 1.7-2.3 раза ниже, чем вязкость исходного БСП. Резкое снижение вязкости расплава исходного БСП при температуре свыше 190°C (рис.3.6, (а)) свидетельствует о неустойчивости агломератов к термическому воздействию. У композитов эта зависимость от температуры происходит более плавно и без каких-либо резких перепадов эффективной вязкости расплава от температуры.

В таблице 3.2 приводятся данные по влиянию концентрации везувиана на вязкость расплава наполненных композитов в широком диапазоне температур. Анализируя

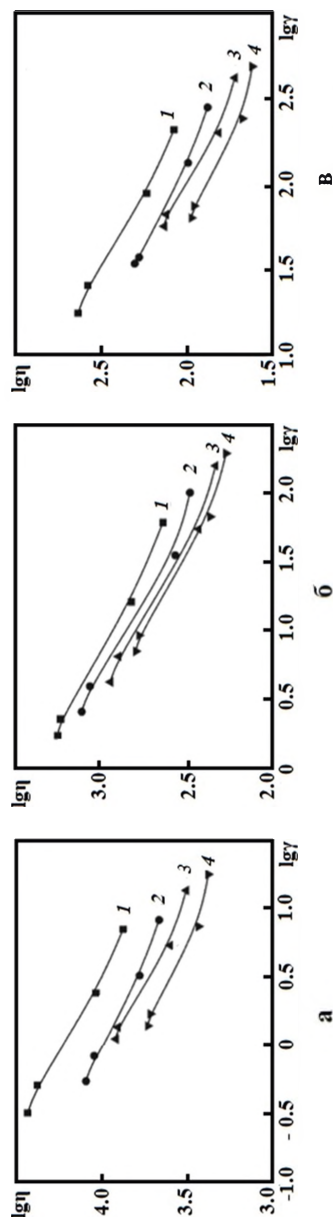


Рисунок 3.6. Зависимость вязкости: а - исходного БСП, б - БСП, наполненного 10% масс. везувианом, в - БСП, наполненного 10% масс. клиноптилолитом, от скорости сдвига в логорифмических координатах при температуре: 1-190°C; 2 - 210°C; 3 - 230°C; 4 - 250°C

Таблица 3.2. Зависимость вязкости распада от концентрации везувиана и клиноптилолита в композитах на основе БСП при различных температурах и напряжениях сдвига

Состав полимерного композита	Вязкость распада ($\lg \eta$) при $\lg \tau = 4.19$				Вязкость распада ($\lg \eta$) при $\lg \tau = 4.52$ Па			
	190°C	210°C	230°C	250°C	190°C	210°C	230°C	250°C
БСП	4.27	3.83	3.65	3.57	4.03	3.81	3.62	3.44
БСП+5%масс. КТЛ	22.27	22.14	22.00	11.79	2.13	1.98	1.73	1.51
БСП+10%масс. КТЛ	22.35	22.22	22.08	11.87	2.21	2.06	1.81	1.59
БСП+15%масс. КТЛ	22.61	22.48	22.34	2.14	2.48	2.32	2.07	1.85
БСП+5%масс. ВЗ	2.34	2.12	1.94	1.80	2.12	1.92	1.81	1.66
БСП+10%масс. ВЗ	2.98	2.52	2.35	2.23	2.71	2.43	2.28	2.18
БСП+15%масс. ВЗ	2.87	2.65	2.29	2.17	2.74	2.50	2.26	2.14

Сокращения по таблице: везувиан – вез, клиноптилолит – кптл.

экспериментальные данные, приведенные в этой таблице можно установить, что даже приведение 5%масс. везувиана или клиноптилолита в состав БСП происходит резкое снижение вязкости расплава нанокompозита. Дальнейшее повышение концентрации везувиана или клиноптилолита (свыше 5.0%масс.) приводит уже к повышению вязкости расплава и скорости сдвига. Однако, независимо от концентрации везувиана, вязкость расплава наполненных композитов оказывается всегда намного ниже, чем у исходного БСП. Этот факт имеет чрезвычайно важное значение, так как позволяет утверждать о том, что даже сравнительно высокая концентрация везувиана и клиноптилолита в составе БСП не может привести к затруднению процесса их переработки методами литья под давлением и экструзии. Другими словами, открывается реальная возможность получения высоконаполненных композитов на основе БСП и природных минеральных наполнителей, отличающихся удовлетворительными реологическими свойствами и способностью к переработке в различные виды конструкционных изделий.

На рисунке 3.7 (а, б, в) представлена зависимость вязкости расплава исходного БСП и его нанокompозитов от обратной температуры в аррениусовских координатах. Анализируя данные на этом рисунке можно установить, что для БСП температурная зависимость вязкости расплава в пределах напряжения сдвига, равного 3.77 - 4.19 в логарифмическом выражении характеризуется криволинейной зависимостью, а при напряжении сдвига в логарифмическом выражении 4.52 эта зависимость выражается в виде прямой. В случае нанокompозитов температурная зависимость вязкости в аррениусовских координатах при всех значениях напряжения сдвига представлена

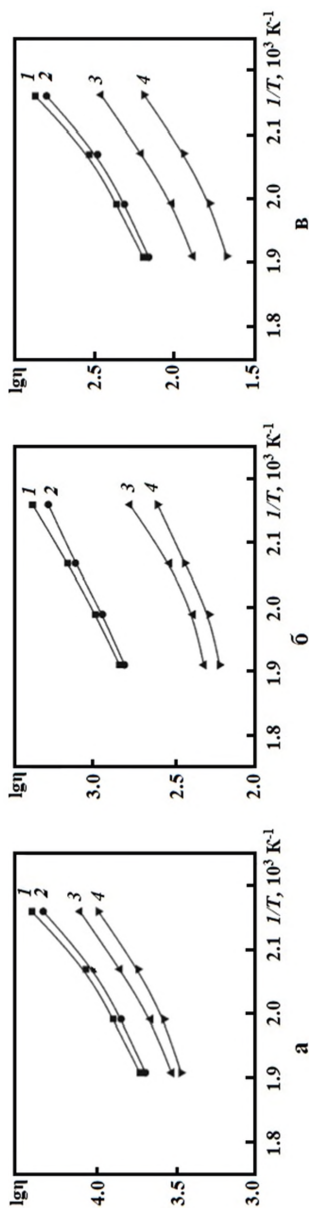


Рисунок 3.7. Температурная зависимость вязкости: а - исходного БСП, б - БСП, наполненного 10% масс. везувияном, в - БСП, наполненного 10% масс. клиноптилолитом, в арениусовских координатах при нагрузках: 1 - 3.8 кг; 2 - 5.0 кг; 3 - 10.0 кг; 4 - 21.6 кг

в виде кривой. Сопоставляя кривые на рисунке 3.7(б) можно установить, что при переходе от напряжения сдвига 3.88 в сторону напряжения сдвига равного 4.19 в логарифмическом выражении наблюдается довольно резкое снижение вязкости расплава у наполненного везувияном композита. В то же время, в интервале напряжений сдвига, в пределах $\lg\tau=3.77-3.88$ и $\lg\tau=4.19-4.52$ кривые зависимости вязкости от температуры изменяются относительно незначительно. Согласно данным рисунка 3.7(в) кривые температурной зависимости от температуры изменяются сравнительно более равномерно. Так, например, в области температур 210-250°C угол наклона этих кривых при всех напряжениях сдвига примерно одинаковый. На основании этого можно утверждать об одинаковом значении величины энергии активации вязкого течения на этом отрезке температур, которая имеет максимальную величину, равную 58.4 кДж/моль.

Сам факт существования криволинейной температурной зависимости вязкости расплава позволяет считать, что при расчете энергетической составляющей нанокompозитов, необходимо рассматривать ее, как «кажущуюся» энергию активации вязкого течения расплава. Исследования зависимости вязкости от температуры показали, что для исходного БСП кажущаяся энергия активации вязкого течения составляет 41.9-50.3 кДж/моль, а у наполненных композитов она изменяется в пределах 47.2-58.4 кДж/моль. Установленный факт увеличения энергии активации вязкого течения наполненных композитов, еще раз свидетельствует о том, что агломераты макроцепей, образованные гетерогенными центрами зародышеобразования, проявляют более высокую устойчивость к термофлуктуационному распаду, чем гомогенные. Другими словами, требуется

больше тепловой энергии для их разрушения и восстановления в режиме установившегося течения.

Как и в предыдущем разделе, для получения информации о состоянии полимеров в режиме установившегося течения обычно пользуются универсальной температурно-инвариантной характеристикой вязкости, приведенной на рисунке 3.8. Этот метод позволяет упростить измерение вязкости в широком диапазоне температур и напряжений сдвига. Экстраполируя эту зависимость в область высоких скоростей сдвига, представляется возможным упростить измерение эффективной вязкости расплава в условиях максимально приближенных к реальным условиям их переработки методами литья под давлением и экструзии. Согласно рисунку 3.8 с увеличением приведенной скорости сдвига ($\dot{\gamma}_0$) приведенная вязкость (η_s/η_0) уменьшается, где η_0 – наибольшая ньютоновская вязкость, а η_s – эффективная вязкость расплава. Горизонтальный участок на этой кривой, расположенный параллельно оси абсцисс, т.е. где $\eta_s = \eta_0$, однозначно свидетельствует о существовании области ньютоновского течения при очень малых скоростях течения.

Было найдено, что независимо от температуры и напряжения сдвига зависимость приведенной вязкости от приведенной скорости сдвига изменяются по одинаковой закономерности. На основании вышеизложенного можно полагать, что существование универсальной характеристики вязкостных свойств полимерных материалов свидетельствует о кооперативном характере деформирования агломератов макроцепей в потоке расплава.

Таким образом, на основании выше изложенного можно прийти к заключению о том, что использование природных минералов – везувиана Кедобекского месторождения и клиноптилолита Айдагского месторождения

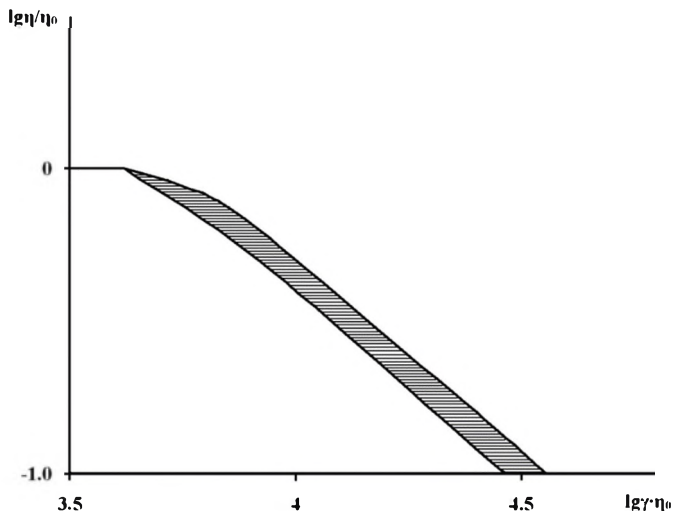


Рисунок 3.8. Температурно-инвариантная характеристика вязкостных свойств БСП и его наполненных композитов с везувианом и клиноптилолитом

Азербайджана в качестве минеральных наполнителей полиолефинов позволяет не только улучшить некоторые физико-механические свойства нанокompозитов, но и, вопреки общепринятым представлениям, обеспечивает возможность существенного повышения текучести расплава в довольно широком интервале напряжений сдвига и температуры. Исследование зависимости вязкости расплава от температуры и концентрации наночастиц везувиана и клиноптилолита позволили получить довольно обширную информацию о процессах, протекающих в расплаве композитов. БСП+везувиан и БСП+клиноптилолит это универсальные нанокompозиты, которые без каких-либо дополнительно введенных ингредиентов обеспечивают хорошую текучесть расплава в сочетании с высокими

значениями прочностных свойств и низкой себестоимостью материала. Полученные результаты исследований открывают перспективную возможность использования этих высокотехнологичных нанокompозитов для получения на их основе конструкционных тонкостенных конструкционных изделий сложной конфигурации и высокого качества методами литья под давлением и экструзии.

На основании выше изложенного можно прийти к следующему выводу:

- Впервые установлено, что наличие в составе природных минеральных наполнителей (везувиана и клиноптилолит) наноглины приводит к существенному улучшению реологических свойств (скорости сдвига) полимерных композитов на основе БСП и РСП в 2.8 раза при $\tau = \text{const}$.
- Исследованы кривые течения и вязкость расплава исходного РСП и его наполненного композита. Показано, что структурная ветвь на кривых течения характеризуется наличием областей близких к наибольшей и наименьшей ньютоновской вязкости.
- В аррениусовских координатах установлена зависимость вязкости от температуры, согласно которой «кажущаяся» энергия активации вязкого течения для полиолефинов и их нанокompозитов с везувианом и клиноптиллолитом изменяется в довольно широких пределах 23.5-58.4 кДж/моль. Построена температурно-инвариантная зависимость вязкости нанокompозитов, позволяющая ее экстраполировать в область высоких скоростей сдвига, близких к реальным скоростям сдвига при переработке пластмасс методами литья под давлением и экструзии.

Литература:

1. Виноградов Г.В., Малкин А.Я. Реология полимеров. М.: Химия, 1977, 440 с.
2. Nwabunma D., Kyu T. Polyolefin composites. *John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey*, 2007, 668 p.
3. Элиасов Б.Л., Могнонов Д.М., Рогов Е.В., Дорошенко Ю.Е. Сравнительный анализ реологических свойств отечественного и импортного пластиков. *Пластические массы*, 2001, № 12, с.10-11.
4. Gukova V.A., Ershova O.V. The development of composite materials based on recycled polypropylene and industrial mineral wastes and study their operational properties. *European Conference on Innovations in Technical and Natural Sciences Vienna*, 2014, с. 144-151.
5. Расулзаде Н.Ш., Достуева В.М., Кахраманов Н.Т., Арзуманова Н.Б. Реологические особенности антимикробных композитов на основе смеси полипропилен /гидроксид магния и олигопропиленового эфира салициловой кислоты. *Перспективные материалы*, 2020, № 2, с.22-29.
6. Роедольф Д., Соколов А.В. Применение реологии полимеров. *Пластические массы*, 2018, № 5-6, с.31-34.
7. Kakhramanov N.T., Azizov A.G., Osipchik V.S., Mammadli U.M., Arzumanova N.B. Nanostructured composites and polymer materials. *International. Polymer Science and Technology*, 2017, v. 44, no. 2, pp. 37-47.

8. Hoseini M., Haghtalab A., Family N. Influence of compounding methods on rheology and morphology of linear low-density polyethylene/poly lactic acid. *Applied Rheology*, 2016, v. 26, no. 6, pp. 64746-64523.
9. ASTM D1238-10, Standard Test Method for Melt Flow Rates of Thermoplastics by Extrusion Plastometer, *ASTM International*, 2010.
10. Moore D.S., Notz W.I., Fligner M.A. The Basic Practice of Statistics, *W.H. Freeman and Company*, New York, USA, 2010.
11. Петрюк И.П. Влияние параметров дисперсной структуры на содержание межфазного слоя в наполненных полимерах. *Пластические массы*, 2014, № 5-6, с. 7 -13.
12. Симонов-Емельянов И.Д., Кулезнев В.Н., Трофимичева Л.З. Обобщенные параметры дисперсной структуры наполненных полимеров. *Пластические массы*, 1989, № 1, с. 19-22.
13. Заикин А.Е., Молокин В.В. Влияние межфазного распределения наполнителя на вязкость гетерогенных смесей полимеров. *Журнал прикладной химии*, 2001, т.47, вып.7, с.1166-1169.
14. Вольфсон С.И., Охотина Н.А., Нигматуллина А.И., Сабиров Р.К., Кузнецова О.А., Ахмерова Л.З. Исследование реологических свойств динамических термоэластопластов. *Вестник Казанского технологического университета*, 2012, №4, с. 58-59
15. Gasimova G.Sh., Kakhramanov N.T., Arzumanova N.B., Ismailov I.A., Mamedli U.M., Gasanova A.A., Iskandarova E.G., Orudzheva Z.M. Rheological characteristics of nanocomposites on the basis of

- polypropylene and clay. *Azerbaijan Chemical Journal*, №1, 2018, pp.53-58.
16. Кахраманов Н.Т., Косева Н.С., Курбанова Р.В., Байрамова И.В., Арзуманова Н.Б., Исмайлзаде А.Д. Реологические характеристики нанокompозитов на основе клиноптилолита и линейного полиэтилена низкой плотности. *Изв. вузов. Химия и хим. Технология*, 2018, т. 61. вып. 7, с. 106-113.
 17. Кахраманов Н.Т., Байрамова И.В., Песецкий С.С., Арзуманова Н.Б., Курбанова Р.В., Кахраманлы Ю.Н. Реологические свойства нанокompозитов на основе линейного полиэтилена низкой плотности и везувиана. *Пластические массы*, 2018, № 9-10, с. 52-55.
 18. Кахраманов Н.Т., Касумова Г.Ш., Арзуманова Н.Б., Осипчик В.С. Реологические свойства нанокompозитов на основе дисульфида молибдена и блок-сополимера этилена с пропиленом. *Пластические массы*, 2018, №3-4, с. 11- 14.
 19. Кахраманов Н.Т., Аббасов А.М., Алиев А.М., Буният-заде А.А. Исследование реологических свойств химически модифицированных композитных материалов на основе полиэтилена. *Механика композитных материалов*, 1984, № 4, с. 707-712.
 20. Arzumanova N.B. Rheological particularities of nanocomposites based on random polypropylene and clinoptilolite. *International scientific and technical conference of young scientists "Innovation Materials and Technologies-2020"*, Minsk, 2020, p.183-186.

21. Песецкий С.С., Богданович С.П. Наноккомпозиты получаемые диспергированием глин в расплавах полимеров. *Тез.докл. Междун. Научно-технич. Конфер. "Полимерные композиты и трибология"*, Гомель, 2015, с. 5.
22. Овчаренко Ф.Д. Гидрофильность глин и глинистых материалов. *Киев: изд. Академия наук Укр.ССР*, 1961, 275 с.
23. Слепцова С.А., Афанасьева Е.С., Григорьева В.П. Структура и триботехнические свойства политетрафторэтилена, модифицированного слоистыми силикатами. *Трение и износ*, 2009, т. 30, № 6, с. 587-593.
24. Малкин А.Я., Исаев А.И. Реология. Концепции, методы, приложения. *М.: Профессия*, 2007, 560 с.
25. Кахраманов Н.Т., Арзуманова Н.Б., Осипчик В.С. Гулиев А.М. Реологические свойства композитных материалов на основе рандом полипропилена и везувиана. *Перспективные материалы*, 2017, №4, стр. 35-43.
26. Кахраманов Н.Т., Мустафаева Ф.А., Арзуманова Н.Б., Хамедова Л.Х., Лалаева Р.Н., Осипчик В.С., Реологические свойства полимерных смесей на основе полиэтилена низкой и высокой плотности. *Композиты и наноструктуры*, 2018, т. 10, выпуск 4(40), с. 166-170.
27. Берлин А.А., Вольфсон С.А., Ошман В.Г. Принципы создания композиционных материалов. *М.: Химия*, 1990, 240 с.
28. Симонов-Емельянов И. Д., Кулезнев В. Н., Трофимичева Л. З. Обобщенные параметры

- дисперсной структуры наполненных полимеров. *Пластические массы*, 1989, №1, с.19-22.
29. Арзуманова Н.Б., Мустафаева Ф.А., Кахраманов Н.Т. Реологические свойства композитов на основе гидроксида алюминия и смесей полиэтилена низкой и высокой плотности. *Перспективные материалы*, 2019, №11, с. 41-48.
30. Kakhramanov N.T., Ismailzade A.D., Arzumanova N.B., Mammadli U.M., Martinova Q.S. Filled composites based on polyolefins and clinoptilolite. *American Scientific Journal*, 2016, №4 (4), pp. 60-65.
31. Бессонова Н. П., Крашенников С.В., Коробко А.П. и др. Структура и свойства низкокristаллических полиолефинов, модифицированных наноалмазами. *Высокомолекулярные соединения*, 2015, т.57, № 6, с. 544-554.
32. Кахраманов Н.Т., Исмаилзаде А.Д., Арзуманова Н.Б., Осипчик В.С., Мартынова Г.С. Структура и свойства полимерных композитов на основе везувиана и полиолефинов. *Пластические массы*, 2017, №3-4, с. 42–48.
33. Ермаков С.Н., Кербер М. Л., Кравченко Т.П. Химическая модификация и смешение полимеров при реакционной экструзии. *Пластические массы*, 2007, № 10, с. 32-41.
34. Чердынцева С.В., Белоусов С.И., Крашенников С.В., Григорьев Т.Е., Демиденко К.В., Бахов Ф.Н., Чвалун С.Н. Влияние вида органического модификатора монтмориллонита на физико-химические свойства нанокомпозитов на основе полиамида-6, полученных

- смешением в расплаве. *Платические массы*, 2013, № 5, с. 39–43.
35. Кахраманов Н.Т., Арзуманова Н.Б., Песецкий С.С., Исмайлзаде А.Д. Реологические свойства нанокompозитов на основе клиноптиллолита и блок-сополимера пропилена с этиленом. *Композиты и наноструктуры*, 2018, том 10, выпуск 1 (37), с. 14-21.
36. Кахраманов Н.Т., Арзуманова Н.Б., Алиева Ф.М., Гаджиева Р.Ш. Реологические свойства нанокompозитов на основе везувиана и блок-сополимера пропилена с этиленом. *Пластические массы*, 2018, №11-12, с. 3-6.
37. Кахраманов Н.Т., Арзуманова Н.Б. Реологические свойства нанокompозитов на основе клиноптиллолита и блок-сополимера пропилена с этиленом. *Международная научно-техническая конференция «Полимерные композиты и трибология»*, Гомель, 2017, с.11.
38. Гасанли Ш.М., Иманова С.Р., Самедова У.Ф. Электрофизические характеристики композитных нелинейных резисторов на основе полимера и бентонита. *Электронная обработка материалов*, 2017, 53(4), с. 85–89

ГЛАВА IV. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ

По мере развития таких отраслей промышленности, как авиационная, автомобильная, судостроение, космическая и военно-космическая техника все больше требований стали предъявлять к качеству и к эксплуатационным характеристикам полимерных материалов. Для улучшения свойств синтезируемых в промышленности полимеров, в частности, полиолефинов, предпринимаются различные методы их механо-химической модификации. Особо следует выделить такие методы модификации полимеров, как введение минеральных наполнителей. В этом случае представляется возможным существенным образом повлиять на улучшение, прежде всего, прочностных характеристик нанокompозитов с одновременным снижением их себестоимости. Использование минеральных наночастиц в качестве наполнителя полиолефинов по сути дела открывает новые возможности корреляции надмолекулярной структуры нанокompозитов во взаимосвязи со свойствами в процессе механо-химической модификации [1-5].

В зависимости от назначения композиционных полимерных материалов, с целью экономии дорогостоящего сырья, с учетом среды эксплуатации и декоративных требований, можно широко варьировать процентным содержанием исходного сырья и получать изделия с различными физико-механическими показателями, окраской и другими эксплуатационными свойствами. Поэтому при переработке пластмасс необходимо знать свойства исходного полимерного сырья, добавок, способы их подготовки перед введением в полимер, влияние параметров переработки и разного

вида пластмассоперерабатывающего оборудования на технологические и эксплуатационные свойства материалов.

Следует при этом отметить, что в литературе практически отсутствуют исследования по изучению влияния типа и концентрации наночастиц, а также, технологических параметров переработки на прочностные свойства нанокompозитов [6-9]. Необходимость проведения исследований в этом направлении, прежде всего, вызвано тем, что процесс охлаждения (кристаллизации) полимерной основы в прессформе в присутствии наночастиц протекает сравнительно более равномерно по всему объему образца [10, 11].

Следует принять во внимание и то обстоятельство, что РСП и БСП относится к сравнительно мало изученным промышленным полиолефинам, о переработке которых в различные виды изделия приводятся весьма скудные сведения.

Без проведения тщательного исследования в области перерабатываемости полимерных композитов не представляется возможным предопределить эксплуатационные свойства рассматриваемых полимерных нанокompозитов и тем более дать рекомендации по их практическому использованию. Поэтому после того, как были разработаны различные композиции на основе промышленных полиолефинов и минеральных наполнителей, необходимо было провести комплекс исследований по технологии их смешения и переработки. Смешение в расплаве является одним из экономически выгодным и экологически чистым способом получения композитных материалов [12-14].

4.1. Технология получения нанокompозитов на основе сополимеров пропилена и природных минеральных наполнителей в процессе экструзии

Экструзия является одним из самых дешёвых методов производства широко распространённых изделий из пластмасс, таких как плёнки, волокна, трубы, листы, стержни, шланги и ремни, причём профиль этих изделий задаётся формой выходного отверстия головки экструдера [15]. Этот метод переработки позволяет получить композитные материалы путем смешения, при котором достигается удовлетворительное диспергирование частиц наполнителя в расплаве полимерной матрицы [16]. Преимуществом экструзионного метода приготовления полимерной композиции являются, прежде всего, простота и доступность оборудования, а также, возможность в едином монотрем-технологическом цикле осуществить равномерное смешение и взаимное диспергирование компонентов смеси, обеспечивающая возможность получения на их основе набор различных типов конструкционных изделий [17, 18].

Поэтому исследование технология получения нанокompозитов на основе РСП, БСП и природных минеральных наполнителей в процессе экструзии имеет важное значение. Для смешения полиолефина и минеральных наполнителей – клиноптилолита и везувиана требуется предварительная подготовка материалов. Одной из возможных причин некачественного смешения является чрезмерная влажность материала. При использовании такого материала в массе образуются пузырьки, а затем в полученных образцах образуются – усадочные раковины, шероховатая поверхность. Это ведет к существенному ухудшению физико-механических харак-

теристик формирующихся изделий. Поэтому, исходные наполнители перед применением подвергаются сушке. В ходе проводимых исследований были выявлены оптимальные условия сушки позволяющие в полной мере исключить вышеотмеченные недостатки в полимерных изделиях. В литературе отсутствуют какие-либо сведения относительно сушки таких природных минералов, как клиноптилолит и везувиан. И, вообще, нужна ли сушка для этих минералов?

По результатам экспериментальных исследований было установлено, что наиболее оптимальным условием сушки наполнителей является вакуумная сушка при 60-70°C. Такие мягкие условия для сушки необходимы для сохранения межпакетной воды в слоистой структуре каолинита, содержащегося в составе везувиана и клиноптилолита.

Механическое смешение компонентов осуществлялось по «монотрем» технологии, согласно которой подготовку компонентов их смешение и получение композитного материала проводилось по однократной схеме. В качестве смесителя использовали одношнековый экструдер, у которого соотношение рабочих параметров шнека L/D составляло 16:1 при его диаметре, равном 54 мм.

В одношнековом экструдере смесительный эффект достигается тем, что часть расплава создает противоток в его рабочем цилиндре. Противоток, возрастает по мере увеличения сопротивления на входе в головку. Поэтому, в материальном цилиндре лабораторного экструдера была установлена сетка, создающая дополнительное сопротивление потоку расплава полимерного композита.

При решении проблем, связанных с выбором оптимального технологического режима экструзии полимерных композиций, основную роль приобретают исследования, направленные на изучение влияния температурного режима

процесса и скорости вращения шнека на производительность установки [19]. Одним из основных факторов, влияющих на производительность экструдера, является скорость вращения шнека. Однако, увеличение скорости вращения шнека чревато получением композиционного материала с неравномерным взаимным диспергированием компонентов смеси. Поэтому, в процессе экструзии необходимо правильно подбирать скорость вращения шнека и температурный режим в материальном цилиндре, при котором удовлетворительное качество получаемого материала хорошо сочеталось бы с достаточно высокой производительностью экструдера. Скорость вращения шнека регулировали с помощью двигателя постоянного тока. Температура по зонам экструдера регулировалось автоматически с помощью потенциометров. Для экструдера характерно наличие 3-х зон: зона загрузки: зона сжатия и дозирующая зона. Каждая из этих зон имеет свое предназначение. Первая зона – зона загрузки материала расположена у загрузочного бункера. Температура в этой зоне должна быть на 5°C ниже температуры плавления полимерной матрицы. В противном случае имеет место оплавление материала в районе бункера, что затрудняет доступ свежего материала в зону загрузки и, как следствие производительность экструдера падает. Вторая зона – зона сжатия, где происходит расплавление полимера и накопление давления перед входом в следующую зону. В этой зоне происходит интенсивное перемешивание компонентов полимерной смеси. Следующая зона – дозирующая зона, характеризуется очень маленьким зазором между шнеком и материальным цилиндром. Попадая в эту зону, здесь происходит дальнейшее перемешивание полимерной композиции перед входом в головку экструдера.

При этом, следует отметить, что в процессе экструзии получали стренги, которые после охлаждения направлялись в гранулятор, где разрезались на гранулы с размером 5-7 мм. Полученные гранулы далее можно было использовать для получения конструкционных изделий при их переработке методом литья под давлением.

Ниже, в таблицах 4.1 и 4.2 приводятся результаты выбора оптимального технологического режима экструзии нанокompозитов на основе РСП и БСП.

Анализируя данные приведенные в таблице 4.1 можно установить, что с увеличением концентрации везувиана в составе композита от 0 до 40%масс. возрастает оптимальная температурная область ее переработки методом экструзии. Для обеспечения достаточно хорошей производительности экструдера, только в головке экструдера температура повышается от 180 до 230°C. Слишком низкая температура экструзии способствует повышению эффективной вязкости расплава композита и как следствие приводит к снижению производительности экструдера. Высокая температура экструзии приводит к резкому снижению вязкости расплава, что, несомненно, сказывается на увеличении противотока расплава композита в материальном цилиндре и снижении производительности оборудования. Таким образом, температурный фактор является важным технологическим рычагом регулирования процесса экструзии полимерных нанокompозитов [20, 21].

Из сопоставительного анализа данных представленных в таблице 4.1 можно заметить, что с увеличением концентрации везувиана и клиноптилолита в составе РСП наблюдается повышение давления экструзии от 6.2 до 10.5 МПа. Это объясняется тем, что с ростом концентрации наполнителя

Таблица 4.1. Влияние оптимальных технологических параметров экструзии нанокомпозитов на основе РСРП, везувиана и клиноптилолита на производительность экструдера

Состав композита, %масс.	Температура экструзии по зонам цилиндра, °С	Давление экструзии, МПа	Число оборотов шнека, об./мин	Производительность экструдера, кг/час
РЭП	140-160-170-180*	6.2	15	18.3
РЭП+5 вз	140-160-180-190*	6.3	15	19.4
РЭП+10 вз	140-170-185-200*	7.1	16	22.6
РЭП+20 вз	140-170-190-210*	8.4	16	21.5
РЭП+30 вз	140-180-195-220*	9.7	15	21.0
РЭП+40 вз	140-180-200-230*	10.8	15	21.3
РЭП+5 ктл	140-165-180-190*	6.3	15	20.4
РЭП+10 ктл	140-170-185-200*	7.0	16	22.3
РЭП+20 ктл	140-175-190-210*	8.5	16	21.2
РЭП+30 ктл	140-180-195-220*	9.4	15	21.4
РЭП+40 ктл	140-185-200-230*	10.5	15	21.1

*Сокращения по таблице: везувиан – вз, клиноптилолит – ктл
температура в головке экструдера

увеличивается эффективная вязкость расплава, способствующая затруднению перемещения расплава в каналах шнека, и соответственно повышению давления экструзии.

Число оборотов шнека подбиралась с учетом вязкости расплава композита и времени перемешивания для обеспечения равномерного диспергирования частиц наполнителя в полимерной массе [22]. При этом, наибольшая производительность экструдера (22.6 и 22.3 кг/час) достигается при концентрации везувиана и клиноптилолита в пределах 10%масс. в составе РСП.

Анализируя данные представленные в таблице 4.2, можно обратить внимание на то, что, в сравнении с композитами на основе РСП, наполненные композиты БСП способствуют значительному снижению давления экструзии и росту производительности экструдера. Это обстоятельство, прежде всего, связано с тем, что введение везувиана и клиноптилолита в состав БСП приводит к многократному улучшению текучести расплава нанокompозитов. В этом случае резкое снижение эффективной вязкости расплава способствует увеличению числа оборотов шнека и как следствие росту производительности экструдера. Сопоставляя данные приведенные в таблицах 4.1 и 4.2 можно установить, что, если у нанокompозитов РСП+везувиан и РСП+клиноптиллолит максимальное увеличение производительности экструдера по отношению к исходному РСП составляет 4.3 кг/час, то у нанокompозитов БСП+везувиан и БСП+клиноптиллолит это увеличение по отношению к исходному БСП, равна 14.2 кг/час. Становится очевидным, что при условии удовлетворительного уровня физико-механических и эксплуатационных характеристик, с экономической точки зрения намного выгоднее получать экструзионные изделия на основе нанокompозитов БСП [23, 24]. При этом, переработка материалов на основе БСП осуществляется при более мягких температурных условиях, в особенности в

Таблица 4.2. Влияние оптимальных технологических параметров экструзии нанокompозитов на основе БСП, везувиана и клиноптилолита на производительность экструдера

Состав композита, %масс.	Температура экструзии по зонам цилиндра, °С	Давление экструзии, МПа	Число оборотов шнека, об./мин	Производительность экструдера, кг/час
БСП	160-180-190-200*	5.1	15	19.6
БСП+5 вэ	160-180-190-200*	5.1	18	31.9
БСП+10 вэ	160-180-190-200*	5.4	19	32.6
БСП+20 вэ	160-180-195-205*	6.3	19	30.0
БСП+30 вэ	160-180-195-210*	7.8	18	27.7
БСП+40 вэ	160-180-200-210*	8.0	18	26.8
БСП+5 ктл	160-180-190-200*	5.2	19	31.2
БСП+10 ктл	160-180-190-200*	5.5	19	33.8
БСП+20 ктл	160-180-195-205*	6.3	19	31.3
БСП+30 ктл	160-180-200-210*	7.6	18	28.9
БСП+40 ктл	160-180-200-210*	8.2	18	27.5

*Сокращения по таблице: везувиан – вэ, клиноптилолит – ктл
температура в головке экструдера

головке экструдера. При этом максимальная производительность экструдера (32.6 и 33.8 кг/час) достигается у композитов на основе БСП с 10%масс. содержанием

везувиана и клиноптиллолита. В процессе подбора оптимального технологического режима переработки принималось во внимание не только высокая производительность экструдера, но и достижение эффективной дисперсии наполнителя в полимерной матрице.

Таким образом, на основании вышеизложенного можно констатировать, что технологические параметры экструзии оказывают существенное влияние на производительность экструдера. При этом стремление к увеличению производительности экструдера не должно способствовать ухудшению условий диспергирования наночастиц в расплаве полимерной матрицы.

4.2. Влияние технологического режима литья под давлением на прочностные свойства нанокompозитов на основе сополимеров пропилена и природных минеральных наполнителей

Метод литья под давлением является одним из наиболее распространенных методов переработки полиолефинов и его наполненных композитов. В крупномасштабном промышленном производстве пластмассовые детали, отлитые под давлением, играют ключевую роль из-за их доступности и легкости, особенно когда нет требований к механическим свойствам. Хотя оптимизация процесса часто фокусируется на сокращении времени цикла (в соответствии с габаритными и эстетическими характеристиками), все чаще и чаще важно, чтобы изготовленные детали имели механические характеристики. На последние могут влиять параметры процесса, которые могут вызывать остаточные напряжения в компоненте из-за деформации при высоких ско-

ростях сдвига, температуре и давлении [25, 26]. Правильная комбинация этих параметров может оптимизировать свойства компонента.

Основные технологические факторы, определяющие процесс литья:

- подготовка материала или сухое перемешивание компонентов смеси;
- реологические особенности композитов в процессе литья;
- температура расплава термопласта в обогреваемом цилиндре;
- температурный режим формы;
- давление в материальном цилиндре и прессформе;
- время выдержки расплава в прессформе.

В совокупности все эти факторы предопределяют продолжительность цикла литья под давлением, влияющим на производительность оборудования [27, 28].

Нами было установлено, что использование одношнекового литьевого оборудования позволяет проводить смешение отливку образцов в едином цикле по однопроводной схеме – монотрем-технологии. Эта литьевая машина отличается тем, что в ее материальном цилиндре имеется шнек червячного типа с предварительной пластикацией, который вращается и одновременно может перемещаться в прямом и обратном направлении. Независимость этих команд обеспечивает возможность достигнуть необходимой смешиваемости и взаимной диспергируемости компонентов смеси. Достаточно хорошее диспергирование смешиваемых компонентов в композиции является неременным условием достижения высоких и одновременно воспроизводимых результатов исследования.

Материальный цилиндр литьевой машины состоит из 4-х зон: зоны загрузки, зоны сжатия, зоны дозирования и головки. Температурный режим устанавливается таким образом, чтобы по мере прохождения полимерного материала по материалу цилиндру от зоны загрузки до головки литьевой машины она прогревалась до состояния расплава, в результате которого она в зоне сжатия равномерно смешивается со всеми компонентами смеси. Далее в зоне дозирования происходит дальнейшее взаимное диспергирование и равномерный прогрев полимерной композиции. Максимальная точка прогрева полимерной массы происходит в головке цилиндра, в которой одновременно с прогревом обеспечивается ее впрыск в формующую часть прессформы. Положительное влияние сравнительно высокого температурного режима на прочность материала проявляется в том, что в этих условиях относительно низкая эффективная вязкость расплава обеспечивает равномерное взаимное диспергирование полимерных компонентов [29].

Следует также отметить, что эта конструкция литьевой машины позволяло нам готовить композитный материал с небольшой массой в пределах 100-300 г, которая была достаточной для проведения лабораторных испытаний, по оценке их физико-механических свойств.

Такая конструкция литьевой машины позволяет производить не только тщательное термомеханическое перемешивание полимерных композитов, но и одновременно проводить в ней механо-химическую модификацию. Механо-химический синтез характеризовался тем, что в процессе перемешивания смеси полимера с минеральным наполнителем, представлялось возможным получить наполненные нанокompозиты со сравнительно

равномерным диспергированием твердых компонентов в полимерном объеме. Регулируя температурой материального цилиндра, давлением впрыска и температурой прессформы представлялось возможным в определенной степени изменять физико-механические свойства и технологические характеристики наполненных нанокompозитов.

Поэтому, при оценке технологических параметров литья под давлением нанокompозитов основными факторами, оказывающими существенное влияние на их перерабатываемость, являются – температурный режим материального цилиндра, давление литья, температура прессформы, время впрыска, время выдержки под давлением и т.д. С другой стороны, в литературе приводятся весьма скудные сведения относительно влияния технологических аспектов переработки композиционных материалов, в частности литья под давлением, на их основные свойства.

В связи с этим, представлялось интересным вначале в хронологической последовательности исследовать влияние температурного режима и давления литья на: разрушающее напряжение, модуль упругости на изгиб и усадку образцов. При этом в качестве объекта исследования использовали нанокompозиты РСП, при которых были достигнуты наилучшие результаты по свойствам: РСП+10% масс. везувиан и РСП+ 15% масс. клиноптилолит. Для этого в таблице 4.3 вначале рассмотрим влияние технологического режима литья под давлением на прочностные свойства и усадку нанокompозитов на основе РСП+10% масс. везувиан. Анализируя данные приведенные в этой таблице, можно обнаружить, что наблюдается постоянный рост разрушающего напряжения и модуля

упругости по изгибу. Это объясняется тем, что с увеличением температуры и давления литья происходит уплотнение материала в прессформе. В отличие от обычных дисперсных минеральных наполнителей, наночастицы, как было не раз отмечено в главе 3, способствуют получению мелкосферолитных образований. Кроме того, в процессе впрыска полимерного расплава в прессформу, происходит резкое охлаждение расплава, что, также, влияет на получение мелкосферолитных образований. Такая надмолекулярная структура способствует получению более прочных полимерных нанокомпозитов.

Температурный режим в наибольшей степени влияет на усадку полимерных материалов. Материальный цилиндр является основным технологическим узлом литьевой машины, определяющим ее производительность и качество отливаемого изделия. Характерно, что с увеличением температуры и давления литья наблюдается закономерный процесс снижения усадки образцов. Полученные результаты интерпретируются сравнительно высокой плотностью расплава образцов на момент заполнения прессформы. Это обстоятельство имеет важное значение, так как представляется возможным путем варьирования технологических параметров литья существенно влиять на формирование основных прочностных характеристик нанокомпозитов. Согласно данным таблицы 4.3 сравнительно лучшими значениями разрушающего напряжения (32.0 МПа) и модуля упругости на изгиб (1515 МПа) обладают нанокомпозиты РСП+10%масс. везувиан, полученные в температурном режиме литья – 140-170-190-210°C и давлении 150 МПа.

С целью систематизации исследований по изучению влияния технологических параметров литья под давлением

Таблица 4.3. Влияние температурного режима и давления литья на свойства нанокompозитов на основе РСР+10%масс. везувиан

Температура по зонам, °С	Давление литья, МПа	Разрушающее напряжение, МПа	Модуль упругости при изгибе, МПа	Усадка, %
140-160-170-180*	50	30.8	1417	0.46
140-160-180-190*		31.2	1445	0.46
140-170-185-200*		31.4	1486	0.45
140-170-190-210*		31.4	1485	0.42
140-160-170-180*	100	31.5	1420	0.32
140-160-180-190*		31.2	1448	0.32
140-170-185-200*		31.7	1499	0.30
140-170-190-210*		31.9	1510	0.29
140-160-170-180*	150	31.5	1443	0.12
140-160-180-190*		31.5	1457	0.12
140-170-185-200*		31.8	1489	0.07
140-170-190-210*		32.0	1515	0.07

**температура в головке цилиндра*

на свойства нами подбирались различные образцы нанокompозитов. В таблице 4.4 представлены результаты исследования влияния температурного режима и давления литья на свойства нанокompозитов на основе РСР+15% масс. клиноп-

Таблица 4.4. Влияние температурного режима и давления литья на свойства нанокompозитов на основе РСР+15%масс. клиноптилолит

Температура по зонам, °С	Давление литья, МПа	Разрушающее напряжение, МПа	Модуль упругости при изгибе, МПа	Усадка, %
140-160-170-180*	50	33.8	1498	0.44
140-160-180-190*		34.2	1545	0.44
140-170-185-200*		35.3	1554	0.44
140-170-190-210*		35.4	1585	0.41
140-160-170-180*	100	34.0	1503	0.30
140-160-180-190*		34.2	1556	0.30
140-170-185-200*		35.7	1569	0.30
140-170-190-210*		35.9	1572	0.27
140-160-170-180*	150	34.5	1505	0.12
140-160-180-190*		34.5	1546	0.12
140-170-185-200*		35.8	1573	0.05
140-170-190-210*		36.0	1587	0.05

**температура в головке цилиндра*

тиллолит. Из сопоставительного анализа данных представленных в таблицах 4.3 и 4.4 можно установить, что образцы, наполненные клиноптилолитом характеризуются более вы-

сокими значениями прочностных свойств. При этом, увеличение температурного фактора и давления литья сопровождается закономерным повышением прочностных характеристик и снижением усадки. И в данном случае, наиболее чувствительным к изменению технологических факторов оказался показатель модуля упругости при изгибе.

Что касается усадки образцов, то и в данном случае наблюдается заметное снижение усадки нанокompозита, в особенности при давлении литья 150 МПа. Согласно данным таблицы 4.4. у композитов РСП+15%масс. клиноптилолит сравнительно высокие значения по разрушающему напряжению (36.0 МПа) и модулю упругости при изгибе (1587 МПа) формируются при давлении литья 150 МПа и в температурной области 140-170-190-210°C.

Представлялось интересным аналогичные исследования провести на основе нанокompозитов БСП. Необходимость проведения такого подробного анализа по влиянию технологических факторов литья на прочностные свойства обусловлено тем, что в литературе отсутствуют подобные исследования на основе термопластичных сополимеров пропилена. Поэтому, любая информация, полученная в этом направлении, позволит осуществить комплексный подход к оценке перерабатываемости рассматриваемых нанокompозитов. В таблицах 4.5 и 4.6 приводятся результаты исследований по оценке влияния температурного режима и давления литья на свойства нанокompозитов на основе БСП+5%масс. везувиан и БСП+10%масс. клиноптилолит.

Из сопоставительного анализа данных представленных в этих таблицах можно установить, что сравнительно лучшими свойствами по прочности обладают нанокompозиты на основе БЭП+15%масс. клиноптилолит. Последнее

Таблица 4.5. Влияние температурного режима и давления литья на свойства нанокompозитов на основе БСП+5% масс. везувиан

Температура по зонам, °С	Давление литья, МПа	Разрушающее напряжение, МПа	Модуль упругости при изгибе, МПа	Усадка, %
160-180-190-200*	50	26.8	1330	0.34
160-180-195-205*		27.2	1335	0.34
160-180-195-210*		27.3	1338	0.32
160-180-200-210*		27.5	1338	0.32
160-180-190-200*	100	27.5	1339	0.23
160-180-195-205*		27.5	1340	0.23
160-180-195-210*		27.8	1342	0.19
160-180-200-210*		27.8	1342	0.18
160-180-190-200*	150	27.8	1340	0.10
160-180-195-205*		27.8	1342	0.10
160-180-195-210*		28.0	1344	0.06
160-180-200-210*		28.0	1344	0.06

**температура в головке цилиндра*

обстоятельство позволяет утверждать, что в этих нанокompозитах клиноптиллолит является наиболее усиливающим наполнителем. При этом, введение указанных наполнителей и изменение температурного режима материального цилиндра способствует снижению объемной

Таблица 4.6. Влияние температурного режима и давления литья на свойства нанокompозитов на основе БСП+10% масс. клиноптилолит

Температура по зонам, °С	Давление литья, МПа	Разрушающее напряжение, МПа	Модуль упругости при изгибе, МПа	Усадка, %
160-180-190-200*	50	33.8	1508	0.34
160-180-195-205*		34.2	1525	0.34
160-180-195-210*		35.3	1524	0.33
160-180-200-210*		35.4	1525	0.32
160-180-190-200*	100	34.0	1523	0.21
160-180-195-205*		34.2	1526	0.21
160-180-195-210*		35.7	1529	0.21
160-180-200-210*		35.9	1532	0.19
160-180-190-200*	150	34.5	1537	0.09
160-180-195-205*		34.5	1537	0.09
160-180-195-210*		35.8	1540	0.06
160-180-200-210*		36.2	1548	0.06

**температура в головке цилиндра*

усадки во всех образцах нанокompозитов в 5.7 раза.

Но, в случае, когда речь идет о влиянии технологических параметров литья под давлением на конструкционные свойства полимеров нельзя ограничиваться только давлением и температурой. Немаловажное значение приобретают такие показатели, как температура

самой прессформы и время выдержки под давлением. Поэтому, нами была предпринята попытка, при прочих равных условиях, путем изменения температуры прессформы и временем выдержки под давлением проанализировать возможные изменения прочностных свойств рассматриваемых модифицированных нанокомпозитов [30, 31].

В таблицах 4.7 и 4.8 представлены результаты экспериментальных исследований свойств полимеров от вышеуказанных факторов. В качестве объекта исследования были использованы образцы нанокомпозитов, которые по результатам предыдущих исследований характеризуются наиболее высокими прочностными свойствами. Анализируя данные представленные в таблице 4.7 можно заметить, что увеличение температуры прессформы от 25 до 75°C и времени выдержки под давлением от 5 до 30 секунд, способствует закономерному улучшению прочности образцов и снижению усадки материала. Объясняется это тем, что, когда впрыск расплава полимера осуществляется в сравнительно холодную прессформу, то это приводит к резкому ее охлаждению и, в ряде случаев, неполному заполнению ее формирующих гнезд.

А это, в свою очередь, приводит к разрыхлению и образованию пустот в самом изделии, что сразу же сказывается на некотором ухудшении их прочностных свойств. Сопоставляя данные, приведенные в таблице 4.8, можно заметить, что наиболее оптимальными параметрами являются температура прессформы 50°C и время выдержки под давлением – 20 секунд. Дальнейшее увеличение времени выдержки не приводило уже к каким-либо ощутимым изменениям. При подборе оптимального технологического режима надо

Таблица 4.7. Влияние температуры прессформы и времени выдержки под давлением на прочностные свойства нанокompозитов на основе РСП+10%масс. везувиан. Давление литья 150 МПа. Температура литья по зонам 140-170-190-210°C.

Температура прессформы, °C	Время выдержки под давлением, сек.	Разрушающее напряжение, МПа	Модуль упругости при изгибе, МПа
25 50 75	5	30.8 31.0 31.0	1466 1472 1472
25 50 75	10	31.1 31.1 31.3	1470 1470 1475
25 50 75	20	31.2 31.4 31.4	1480 1486 1484
25 50 75	30	31.2 31.4 31.4	1485 1488 1482

принимать во внимание не только улучшение свойств, но и учитывать необходимость сохранения производительности установки на относительно высоком уровне.

Таблица 4.8. Влияние температуры прессформы и времени выдержки под давлением на прочностные свойства нанокомпозитов на основе РСП+15%масс. клиноптилолит. Давление литья 150 МПа. Температура литья по зонам 140-170-190-210°C.

Температура прессформы, °С	Время выдержки под давлением, сек.	Разрушающее напряжение, МПа	Модуль упругости при изгибе, МПа
25 50 75	5	33.8 34.0 34.3	1466 1472 1472
25 50 75	10	35.0 35.2 35.2	1470 1470 1475
25 50 75	20	35.1 35.3 35.3	1480 1480 1544
25 50 75	30	35.3 35.4 35.4	1485 1488 1482

При сопоставлении данных, представленных в таблицах 4.9 и 4.10 можно заметить, что сравнительно высокие значения прочностных свойств нанокомпозитов на основе БСП+5% масс. везувиан и БСП+10% масс. клиноптилолит зафиксированы при температурном режиме материального цилиндра 160-180-195- 210°C, времени выдержки под давлением 20 секунд и температуре прессформы 50°C. Эта прочность сохраняется и при времени выдержки под давлением 30 секунд и температуре прессформы 50-75°C. Но

Таблица 4.9. Влияние температуры прессформы и времени выдержки под давлением на прочностные свойства нанокompозитов на основе БСП+5% масс. везувиан. Давление литья 150 МПа. Температура литья по зонам 160-180-195-210°C

Температура прессформы, °C	Время выдержки под давлением, сек.	Разрушающее напряжение, МПа	Модуль упругости при изгибе, МПа
25 50 75	5	26.7 27.5 27.8	1329 1331 1336
25 50 75	10	27.6 28.0 27.9	1338 1340 1341
25 50 75	20	27.8 28.0 28.0	1340 1344 1344
25 50 75	30	28.0 28.0 28.0	1345 1345 1345

при выборе оптимального режима переработки полимеров мы должны выбирать такие условия, при котором увеличивается производительность литейной машины и снижаются энергозатраты. Выбранный оптимальный режим переработки нанокompозитов обеспечивает возможность повышения разрушающего напряжения на 4.9% [32, 33].

Таблица 4.10. Влияние температуры прессформы и времени выдержки под давлением на прочностные свойства нанокompозитов на основе БСП+10% масс. клиноптилолит. Давление литья 150 МПа. Температура литья по зонам 160-180-195-210°C.

Температура прессформы, °C	Время выдержки под давлением, сек.	Разрушающее напряжение, МПа	Модуль упругости при изгибе, МПа
25 50 75	5	34.6 35.4 35.8	1520 1529 1535
25 50 75	10	35.0 35.2 35.9	1536 1540 1540
25 50 75	20	35.8 36.2 36.2	1542 1548 1550
25 50 75	30	36.0 36.2 36.2	1548 1548 1548

Таким образом, на основании вышеизложенного можно прийти к заключению о том, что технологические особенности процесса экструзии и литья под давлением оказывают определенное влияние на основные свойства

нанокompозитов. По сути дела, представляется возможным, изменяя технологические параметры переработки, регулировать процесс формирования изделия с определенными эксплуатационными характеристиками [34]. Благодаря этому, экспериментальным путем были выявлены оптимальные технологические условия, позволяющие существенно образом не только повлиять на качество полимерного материала, но и определить факторы, влияющие на повышение производительности экструзионного и литьевого оборудования.

На основании вышеизложенного можно сделать следующие выводы:

- В результате исследования влияние состава композитов на основе РСП и БСП, типа наполнителя (везувиана и клиноптилолита), числа оборотов шнека, давления в материальном цилиндре и температурного режима экструзии на производительность экструдера показано, что наибольшая производительность экструдера (22.6 и 22.3 кг/час) достигается при концентрации везувиана и клиноптилолита в пределах 10%масс. в составе РСП. Максимальная производительность экструдера (32.6 и 33.8 кг/час) достигается у композитов на основе БСП также с 10% масс. содержанием везувиана и клиноптилолита.
- Рассмотрено влияние температурного режима литья под давлением на прочностные свойства и объемную усадку полимерных нанокompозитов на основе РСП и БСП и минеральных наполнителей – везувиана и клиноптилолита. Установлено, что сравнительно высокие значения прочностных свойств нанокompозитов на основе БСП+5%масс. везувиан и БСП+10%

масс. клиноптилолит зафиксированы при температурном режиме материального цилиндра 160-180-195-210°C, времени выдержки под давлением 20 секунд и температуре прессформы 50°C.

Литература:

1. Берлин А.А., Вольфсон С.А., Ошман В.Г., Ениколопов Н.С. Принципы создания композиционных полимерных материалов. М.: Химия, 1990, 240 с.
2. Кахраманов Н.Т., Азизов А.Г., Осипчик В.С., Мамедли У.М. Наноструктурированные композиты и полимерное материаловедение. *Пластические массы*, 2016, № 1-2, с. 49-57.
3. Прокопов Н.И., Грицкова И.А., Серхачева Н.С., Ширякина Ю.М., Гервальд А.Ю. Получение композиционных полимерных микросфер с наночастицами оксида цинка на поверхности. *Пластические массы*, 2013, № 12, с. 27-32.
4. Иванчев С.С., Озерин А.Н. Наноструктуры в полимерных системах. *Высокомолекулярные Соединения*, Серия Б, 2006, т. 48, № 8, с. 1541-1544.
5. Functional fillers for plastics. Edited by Marino Xanthos. Weinheim: Wiley-VCH, 2005, 432 p.
6. Кахраманов Н.Т., Байрамова И.В., Осипчик В.С., Гулиев А.Д. Влияние технологического режима литья под давлением на свойства нанокompозитов на основе линейного полиэтилена низкой плотности и природных минералов. *Пластические массы*, 2020, № 5-6, с. 48-51.
7. Kakhramanov N.T., Guseinova Z.N., Osipchik V.S.

The influence of the technological parameters of injection molding on the physicomachanical properties of dynamic elastoplastic based on polyolefins. *Polymer Science, Series D*, 2019, v. 12, issue 3, pp. 317-321.

8. Кахраманов Н.Т., Гусейнова З.Н., Осипчик В.С. Влияние технологических параметров литья под давлением на физико-механические свойства динамических эластопластов на основе полиолефинов. *Все материалы. Энциклопедический справочник*, 2019, №1, с. 14-20.
9. Kakhramanov N.T., Huseynova Z.N., Osipchik V.S., Kurbanova R.V. Technological characteristics of injection molding of dynamic elastoplasts based on thermoplastic polyolefins and butyl rubber. *Inorganic Materials: Applied Research*, 2019, v. 10, issue 5, pp. 1239-1244.
10. Кодолов В.И., Хохряков Н.В., Кузнецов А.П. К вопросу о механизме влияния наноструктур на структурно изменяющиеся среды при формировании “интеллектуальных” композитов. *Нанотехника*, 2006, № 3(7), с. 27-35.
11. Кахраманов Н.Т. Научные основы механохимического синтеза полимерных композиционных материалов. *Сборник научных трудов Института Полимерных Материалов Национальной АН Азербайджана*, 2014, с. 108-115.
12. Bhattacharya M. Polymer nanocomposites – a comparison between carbon nanotubes, graphene, and clay as nanofillers. *Materials*, 2016, v. 9, pp. 262-297.

13. Jakopin S. Compounding of additives. *In Proceedings of 37th Annual SPE Technical Conference (ANTEC 1979 Conference), Society of Plastics Engineers, Inc.: Brookfield, CT, USA, 1979, pp. 987-991.*
14. Мозжухин В.Б., Милов В.И., Беспалова О.В., Болдырева С.Д. Влияние технологического оборудования и технологии получения высоконаполненных композиций на основе полиолефинов на их физико-механические свойства. *Пластические массы*, 2013, № 1, с. 54-56.
15. Кербер М. Л. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология (4-е издание, исправленное и дополненное) / под ред. Берлина А.А., СПб: ЦОП "Профессия", 2014, 592 с.
16. Раувендааль К. Экструзия полимеров. Пер. с англ. / под ред. Малкина А.Я. СПб.: Профессия, 2010, 770 с.
17. Vaia R.A., Jandt K.D., Kramer E.J., and Giannelis E.P. Kinetics of Polymer Melt Intercalation. *Macromolecules*, 1995 (28), no. 24, pp. 8080-8085.
18. Kakhramanov N.T., Arzumanova N.B. The problematic questions of mechano-chemical synthesis of polymer compositions during their processing. *Educatio*, 2015, №3 (10), с.147-148.
19. Kakhramanov N.T., Mustafayeva F.A., Allahverdiyeva Kh.V. Technological features of extrusion of composite materials based on mixtures of high and low density polyethylene and mineral fillers. *Azerbaijan Chemical Journal*, 2019, № 4, pp. 11-16.

20. Huseynova Z.N., Kakhramanov N.T., 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, pp. 65-71.
21. Hyvärinen M., Jabeen R., Kärki T. The modelling of extrusion processes for polymers – a review. *Polymers*, 2020, v. 12, pp. 1306-1320.
22. Ханнинг Р., Хилл А. Наноструктурные материалы. М.: Техносфера, 2009, 488 с.
23. Кахраманов Н.Т., Арзуманова Н.Б., Кахраманлы Ю.Н. Курбанова Р.В. Технологические особенности механо-химической модификации термопластичных сополимеров пропилена с этиленом в процессе экструзии. *Пластические массы*, 2019, № 1-2, с. 63-65.
24. Арзуманова Н.Б., Кахраманов Н.Т., Лалаева Р.Н. Экструзионный метод переработки нано-композитов на основе статистического сополимера этилена с пропиленом и минерального наполнителя. *Международная научная конференция «Функциональные мономеры и полимеры с особыми свойствами: проблемы, перспективы и практический взгляд» посвященной 55-летию СДУ*, 15-16 ноября 2017, с. 196-197.
25. Farotti E., Natalini M. Injection molding. Influence of process parameters on mechanical properties of polypropylene polymer. A first study. *Procedia Structural Integrity*, 2018, v. 8, pp. 256-264.
26. Rizvi S.J.A. Effect of injection molding parameters on crystallinity and mechanical properties of isotactic polypropylene. *International Journal of*

- Plastics Technology*, 2017, v. 21, issue 2, pp. 404-426.
27. Кахраманов Н.Т. Научные основы механохимического синтеза полимерных композиционных материалов. *Сборник научных трудов Института Полимерных Материалов Национальной АН Азербайджана*, 2014, с. 108-115.
 28. Sheng N., Boyce M.C., Parks D.M. Multiscale micromechanical modeling of polymer/clay nanocomposites and the effective clay particle. *Polymer*, 2004, v. 45, no. 2, pp.487-506.
 29. Кахраманов Н.Т., Гусейнова З.Н., Гасанова А.А., Мустафаева Ф.А., Аллахвердиева Х.В. Влияние технологических параметров литья под давлением на физико-механические свойства динамических эластопластов на основе полиолефинов и бутадиен-нитрильного каучука. *Химические проблемы*, 2018, №3 (16), с. 420-428.
 30. 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.
 31. Кахраманов Н.Т., Азизов А.Г. Влияние технологического режима литья под давлением на физикомеханические свойства наноккомпозитов на основе стирольных пластиков. *Пластические массы*, 2014, № 9-10, с. 49-52.

32. Кахраманов Н.Т., Арзуманова Н.Б., Осипчик В.С., Кахраманлы Ю.Н., Курбанова Р.В., Алиева Ф.М., Алиева С.С. Влияние технологического режима литья под давлением на прочностные свойства нанокомпозитов на основе полиолефинов. *Перспективные материалы*, 2017, № 9, с. 62-71.
33. Арзуманова Н.Б., Кахраманов Н.Т., Лалаева Р.Н. Влияние технологических параметров процесса литья под давлением на свойства нано-композитов на основе статистического сополимера этилена с пропиленом. *Международная научная конференция «Функциональные мономеры и полимеры с особыми свойствами: проблемы, перспективы и практический взгляд» посвященной 55-летию СДУ*, 15-16 ноября 2017, с. 197-198.
34. Gasimova G.Sh., Kakhramanov N.T., Pesetsky S.S., Arzumanova N.B., Gadjeva R.Sh. Technological features of injection moulding of nanocomposites based on propylene-ethylene blockcopolymer. *Processes of Petrochemistry and oil Refining*, 2019, v. 20, no. 1, pp. 70-76.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании вышеизложенного можно прийти к заключению о том, что введение наноразмерных природных минералов Азербайджана – везувиана и клиноптилолита в состав таких малоизученных полиолефинов, как рандом сополимер пропилена и блок сополимер пропилена, впервые позволили открыть новые возможности механо-химической модификации полиолефинов с целью получения на их основе бифункциональных нанокомпозитов. Бифункциональность выражается не только в возможности получения высоконаполненных нанокомпозитов с улучшенными физико-механическими свойствами, но и в значительном повышении текучести их расплава. Такое сочетание в изменении свойств полимерных композитов практически не встречается, так как введение наполнителя всегда сопровождается чрезмерным ростом вязкости расплава и соответственно ухудшением их перерабатываемости в процессе экструзии или литья под давлением.

Долгое время мы не могли дать толковое объяснение обнаруженному эффекту, поскольку, установленные закономерности изменения свойств противоречили общепринятым представлениям о структуре и свойствах наполненных полимерных композитов, в особенности нанокомпозитов.

Для интерпретации обнаруженных закономерностей нами были подробно исследованы, прежде всего, структурные особенности нанокомпозитов с привлечением современных физико-химических методов анализа. В частности, в процессе рентгенфазового анализа было установлено, что в составе везувиана и клиноптилолита имеются 9-12% масс. каолинита или, как еще их называют, наноглины, которая, как известно,

характеризуется слоистой структурой. В процессе термомеханического перемешивания и получения нанокомпозитов, а также, в результате интеркаляции макроцепей в межслоевое пространство наноглины происходит распад ее структурных элементов на более мелкие, способствующий улучшению текучести их расплава.

Кроме того, в ряде сообщений отмечается, что в межслоевом пространстве наноглины возможно наличие ПАВ или глицерина, которые после его распада, также, могут мигрировать в полимерную матрицу с последующим повышением текучести их расплава. Для доказательства этой версии в работе подробно были исследованы реологические характеристики нанокомпозитов в широком диапазоне температур 190-250°C и напряжений сдвига $\lg \tau = 3.77-4.52$. В частности, исследованы кривые течения, установлено влияние напряжения сдвига и температуры на скорость сдвига, эффективную вязкость расплава и энергию активации вязкого течения. Анализ полученных закономерностей еще раз подтвердил сам факт увеличения текучести расплава нанокомпозитов с увеличением концентрации вышеуказанных наполнителей.

Для всесторонней интерпретации полученных экспериментальных данных наряду с вышеотмеченными природными наполнителями исследовали влияние ряда стандартных наноразмерных наполнителей и структурообразователей на структурные особенности и комплекс свойств нанокомпозитов на основе РСП и БСП. Необходимость проведения подобных исследований было продиктовано тем, что рассматриваемые полимеры относятся к числу относительно мало изученных полиолефинов о структуре и свойствах, которых приводятся весьма разноречивые мнения.

С другой стороны, можно отметить, что в представленной монографии впервые дается всесторонний анализ по влиянию широкого набора минеральных наполнителей на комплекс важнейших физико-механических свойств нанокompозитов.

Дается подробный анализ результатов исследования технологических параметров экструзии и литья под давлением на свойства и объемную усадку нанокompозитов, на основании которых установлены оптимальные условия их переработки.

Таким образом, на основании проведенных экспериментальных исследований и теоретических выводов можно прийти к заключению о том, что открывается перспективная возможность практическому использованию уникальных природных минералов – везувиана Кедобекского месторождения и клиноптилолита Айдагского месторождения Азербайджана для получения на их основе высоконаполненных и технологичных нанокompозитов.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

УНТ	–	углеродные нанотрубки
ПЭ	–	полиэтилен
ПП	–	полипропилен
УНВ	–	углеродные нановолокна
ncSi	–	нанокристаллического кремния
МФС	–	межфазный слой
ДННКМ	–	дисперсно-наполненных нанокмпозиционных материалов
ДНПКМ	–	дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов
СВМПЭ	–	Сверхвысокомолекулярный полиэтилен
ПАр	–	полиарилат
ПК	–	поликарбонат
скСО₂	–	сверхкритического диоксида углерода
ПТФЭ	–	политетрафторэтилен
ААС	–	адсорбционно-активной среде

АСМ	– атомно-силовая микроскопия
ПС	– полистирол
УПС	– ударопрочный полистирол
АБС	– акрилонитрил-бутадиен-стирольный сополимер
ГС	– графтсополимер
РСП	– рандом сополимер пропилена
БСП	– блок сополимер пропилена
ПАВ	– поверхностно активное вещество
ПТР	– показатель текучести расплава
СЭМ	– сканирующий электронный микроскоп

**Арзуманова Н.Б.
Кахраманов Н.Т.**

ПОЛИМЕРНЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ

*Директор полиграфии: Джейхун Халилов
Дизайнер: Вюсяля Гарибова
Оператор: Шахназ Абдулрахманова*



*Подписано к печати: 17.10.2020
Формат Бумаги: 60x84. Офсетная печать 1/16
Физическая печатная бумага 14. Тираж: 100
Адрес: г. Сумгаит, 13-й мкр., ул. Ниязи
Е-маил: bilik-2008@mail.ru
Тел.: (012) 408 39 51; (018) 656 50 42*

