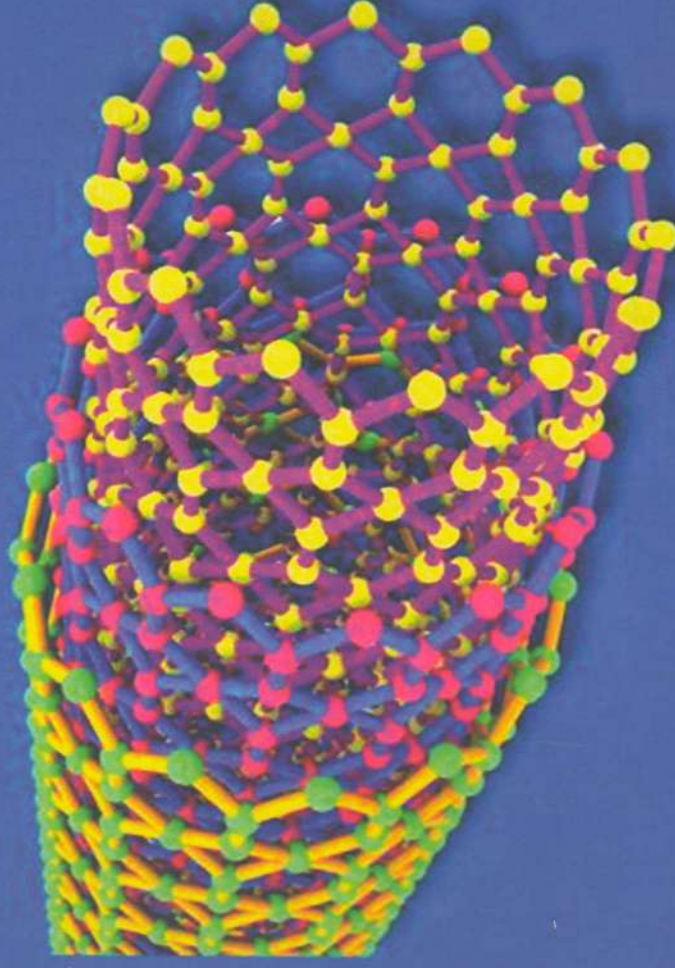


**Х.Х.ТУРАЕВ, А.Т.ДЖАЛИЛОВ,
П.Ж.ТОЖИЕВ**

ВЫСОКОНАПОЛНЕННЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИОЛЕФИНОВ



**ТАШКЕНТ
“УНИВЕРСИТЕТ”
2019**

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО
СПЕЦИАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ
УЗБЕКИСТАН
ТЕРМЕЗСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Х.Х.ТУРАЕВ
А.Т.ДЖАЛИЛОВ
П.Ж.ТОЖИЕВ

**ВЫСОКОНАПОЛНЕННЫЕ
НАНОКОМПОЗИТЫ
НА ОСНОВЕ ПОЛИОЛЕФИНОВ**

Главный редактор
академик АН РУз Н.А.Паршев

Ташкент
«Университет»
2019

Х.Х.Тураев, А.Т.Джалилов, П.Ж.Тожиёв.

Высоконаполненные нанокмпозиты на основе полиолефинов.
–Т.:“Университет”, 2019. 152 с.

УДК: 54Т86
ББК: 24Т86

В монографии изложены общие сведения о композициях, принципов создания полимерных композиционных материалов. Приводятся основные технологические методы получения композиционных материалов и методы формирования изделий на их основе. Содержатся данные об особенностях структуры и свойствах основных видов полимерных композитов: дисперсных, армированных волокнами, пластифицированных пластмасс.

Монография может быть использована специалистами, работающими в области органического синтеза, химии и технологии полимеров, сотрудниками НИИ, студентами, магистрантами, докторантами ВУЗов.

Рецензенты:

Х.Т.Шарипов – доктор химических наук, профессор
Г.Р.Рахманбердиев – доктор химических наук, профессор

K1704000000-3-388/99 Рез.2019
M355(04)-2000

*Данная монография рекомендована к публикации в
соответствии с решением научного Совета Термезского
государственного университета № 3.5.1. от 15 октября 2019 года.*

ISBN: 978-9943-5603-0-7

© Издательство “Университет”, Ташкент, 2019 г.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время в мире ежегодно вырастает потребность к полимерным композиционным материалам в связи с высокими темпами роста населения и промышленного производства. При этом, в сфере автомобилестроения и строительства ставятся высокие требования к полимерным композиционным материалам. Однако низкая стойкость горению, присущая к полимерам композиционных материалов на основе полиолефинов, значительно ограничивает область их применения.

В мировом масштабе необходимо обосновать следующие проблемы научных решений по производству новых композитных материалов на основе полиолефинов: выбор различных органических модификаторов для микро- и наноразмерных минеральных слоистых силикатов, которые добавляются в полиолефины; выбор аппаратов модификации полиолефинов с использованием дисперсных и волокнистых частиц; улучшения физико-механических свойств полученных полимерных композитных материалов посредством использования промоторами адгезии поверхности минеральных дисперсных частиц с поверхности полиолефинов; создать материалы, обладающие усиленными эксплуатационными характеристиками и повышенной стойкостью к горению.

Основным технологическим приемом получения полимерных композитов длительное время являлось механическое смешение наполнителя и полимерной матрицы. Полимеризационное наполнение – химическая прививка катализатора либо инициатора к поверхности наполнителя и последующая полимеризация или сополимеризация мономеров на этих поверхностях, возможно, открывает новую страницу в химии и технологии композитов. Развитие технологии композиционных полимерных материалов в настоящее время определяется научными исследованиями в области полимерного материаловедения, поскольку проблема взаимодействия наполнителей и матриц весьма многогранна.

В Республике достигнуты научно-практические результаты модернизации химической промышленности, перевод на местные сырьевые базы производственных предприятий и разработки технологий получения импортозамещающих новых полимерных композитных материалов. В третьем направлении стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан важные задачи направлены на «дальнейшую модернизацию и

диверсификацию промышленности путем перевода ее на качественно новый уровень, направленные на опережающее развитие высокотехнологичных обрабатывающих отраслей, прежде всего по производству готовой продукции с высокой добавленной стоимостью на базе глубокой переработки местных сырьевых ресурсов». В соответствии с этим, создание нанокмппозитов на основе полимеров этилена с целью усиления их термических, механических и огнестойких характеристик является актуальной задачей. Развитие современной техники требует новых конструкционных материалов, превосходящих по своим прочным, упругим и другим свойствам традиционные. К числу наиболее интересных и перспективных относятся полимерные материалы (пластика, эластомеры, волокна), и в первую очередь наполненные. Конструкционные полимерные материалы все чаще применяются в современном машиностроении, причем их используют в тех случаях, когда ни один другой материал не отвечает все более возрастающим требованиям новой техники.

Современный человек сталкивается с полимерными материалами не только в технике, но и в повседневной практике, поэтому знание основных свойств этих материалов и умение правильно использовать их постепенно становятся необходимыми все более широкому кругу людей. Поэтому в данной монографии приведены основные принципы получения и использования полимерных композиционных материалов и сведения о наиболее важных видах композитов.

ГЛАВА I. СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИОЛЕФИНОВЫХ КОМПОЗИЦИЙ

1.1. Общие представления о композиционных материалах

Слово «композиция» (от лат. *compositio* – составление, связывание) широко применяется в художественной литературе, музыке, скульптуре, графике. Исходя из этого говорят о литературно-музыкальной композиции или о музыкальной композиции, состоящей из различных произведений и отрывков. Если перенести эти рассуждения на понятие «композиционный материал», то в самом общем случае *композиционным материалом является материал, состоящий из каких-либо различных частей.*

Достаточно известно определение, согласно которому: композиты – это материалы, состоящие из двух или более компонентов (армирующих элементов и скрепляющей их матрицы) и обладающие свойствами, отличными от суммарных свойств компонентов. При этом предполагается, что компоненты, входящие в состав композита, должны быть хорошо совместимыми и не растворяться или иным способом поглощать друг друга.

В широком смысле композиционный материал – это любой материал с гетерогенной структурой, т.е. со структурой, состоящей минимум из двух фаз.

Такое определение позволяет отнести к композиционным материалам абсолютное большинство металлических материалов, поскольку они либо намеренно создаются многофазными, либо считаются однофазными, но в них есть неметаллические включения. Полимерные материалы также можно отнести к композитам, поскольку кроме основного компонента (полимера) в них присутствуют различные наполнители, красители и др. Материалы природного происхождения (кости человека и животных, древесина) также можно отнести к композиционным. Например, древесина представляет собой композицию из пучков целлюлозных волокон трубчатого строения, скрепленных матрицей из органического вещества – лигнина.

Для того чтобы выделить композиционные материалы (КМ) *искусственного происхождения*, подчеркнуть их характерные особенности наиболее полным считается определение, согласно которому:

к композитам относятся материалы, обладающие рядом признаков:

1. состав, форма и распределение компонентов материала «запроектированы заранее»;
2. материал не встречается в природе, а создан человеком;
3. материал состоит из двух или более компонентов, различающихся по химическому составу и разделенных выраженной границей;
4. свойства материала определяются каждым из его компонентов, которые должны присутствовать в материале в достаточно больших количествах (больше некоторого критического содержания);
5. материал обладает такими свойствами, которых не имеют его компоненты, взятые в отдельности;
6. материал неоднороден в макромасштабе и однороден в макромасштабе.

Первыми примерами научного подхода к созданию искусственных композиционных материалов считают появление железобетона и стеклопластиков. Железобетон состоит из стальной арматуры и бетона, отлично воспринимающего сжимающие нагрузки и очень плохо сопротивляющегося растягивающим напряжениям. При сочетании бетона и металла в виде стальных прутков, определенным образом расположенных в изделии и хорошо воспринимающих растягивающие нагрузки, получается железобетон, соединяющий достоинства обоих компонентов.

Первый патент на полимерный композиционный материал, содержащий армированную природными волокнами синтетическую смолу, выдан в 1909 г.

Классификация композиционных материалов

Для того чтобы систематизировать КМ по различным признакам, грамотно реализовать процедуру выбора КМ для изготовления различных деталей, упорядочить терминологию в области материаловедения композитов, необходима обоснованная классификация этих материалов.

Единой общепринятой классификации композиционных материалов нет. Это объясняется тем, что КМ представляют самый широкий класс материалов, объединяющий металлы, полимеры и керамику.

Наиболее часто используется классификация композиционных материалов, в основу которой положено их деление по материаловедческому признаку.

Классификация КМ по материалу матрицы (материаловедческий принцип)

Наиболее важным признаком классификации КМ является материал матрицы. КМ с металлической матрицей называют металлическими композиционными материалами (МКМ), с полимерной матрицей — полимерными композиционными материалами (ПКМ), с керамической — керамическими композиционными материалами (ККМ). КМ, содержащие два и более различных по составу матричных материала, называют полиматричными.

Название ПКМ обычно состоит из двух частей. В первой части называется материал наполнителя, во второй приводится слово «пластик», или «волокнит». Например, полимерные композиты, армированные стекловолокном, называются *стеклопластиковыми (стекловолокнистыми)*; металлическими волокнами — *металлопластиковыми (металловолокнистыми)*, органическими волокнами — *органоластиковыми (органоволокнистыми)*, борными волокнами — *бороластиковыми (бороволокнистыми)*, углеродными волокнами — *углепластиковыми (углеволокнистыми)*, асбестовыми волокнами — *асбололастиковыми (асбоволокнистыми)*.

Для характеристики МКМ чаще используют двойное обозначение: вначале пишут материал матрицы, затем — материал волокна. Например, обозначение медь — вольфрам (Cu — W) соответствует композиционному материалу, в котором матрицей является медь, а волокнами — вольфрамом.

Для ККМ характерно такое же обозначение, как и для МКМ. Например, обозначение окись алюминия—молибден ($Al_2O_3 - Mo$) соответствует композиционному материалу с матрицей из окиси алюминия и молибденовыми волокнами.

В некоторых случаях для обозначения КМ используется одно сложное слово, например бороалюминий или углеалюминий. В этом случае первая часть слова соответствует материалу волокна, а вторая — материалу матрицы.

Классификация КМ по геометрии армирующих элементов

Классификация в соответствии с геометрией армирующих элементов (порошки или гранулы, волокна, пластины) приведена в табл. 1.1

Таблица 1.1
Классификация композиционных материалов по геометрии

Армирующие элементы	Композиционные материалы
Порошки	Порошковые – дисперсно-упрочненные КМ
Волокна	Волокнистые – КМ, армированные непрерывными и дискретными волокнами
Пластины	Пластинчатые – слоистые КМ, состоящие из чередующихся непрерывных и дискретных пластин

Классификация КМ по структуре и расположению компонентов

В соответствии с этой классификацией КМ делятся на группы с *матричной, слоистой, каркасной и комбинированной структурой*.

Матричную структуру имеют дисперсно-упрочненные и армированные КМ.

К материалам со *слоистой структурой* относятся композиции, полученные из набора чередующихся слоев фольги или листов материалов различной природы и состава.

К композиционным материалам с *каркасной структурой* относятся материалы, полученные методом пропитки.

Комбинированную структуру имеют материалы, содержащие комбинации первых трех групп.

Классификация матричных КМ по схеме армирования (конструкционный принцип)

По ориентации и типу арматуры все КМ можно разделить на две группы – *изотропные* и *анизотропные*.

Изотропными называют материалы, которые имеют одинаковые свойства во всех направлениях.

Свойства *анизотропных* материалов зависят от направления в исследуемом объекте.

КМ с матричной структурой делятся на *хаотично-армированные* и *упорядоченно-армированные* (рис. 1.1).

Хаотично-армированные КМ содержат армирующие элементы в виде дисперсных включений, дискретных или непрерывных волокон.

Эти материалы являются изотропными или квазиизотропными.

Термин «квазиизотропный» означает, что КМ является анизотропным в микрообъеме, но изотропным в объеме всего изделия.

Упорядоченно-армированные КМ подразделяются на однонаправленные, т.е. одноосно армированные, двухосно-армированные (с плоскостным расположением арматуры) и трехосно-армированные (с объемным расположением арматуры).

Методы получения и свойства полимер – слоистосиликатных нанокомпозитов

Существует несколько методов получения слоистосиликатных нанокомпозитов:

– в процессе синтеза полимера – *in situ* метод;

при получении нанокомпозитов этим методом, происходит интеркалирование мономера в межслоевое пространство слоистого силиката, за счет этого образование полимера может происходить между слоями силиката;

– смешение в растворе;

слоистый силикат может набухать в некоторых растворителях, в которых растворяется полимер. Интеркалирование полимера из раствора является двухстадийным процессом, в котором полимер замещает предварительно интеркалированный растворитель. Для такого обмена необходимо, чтобы свободная энергия Гиббса была отрицательной;

– смешение в расплаве;

поверхность слоистого силиката должна быть совместима с выбранным полимером, он может проникать в межслоевое пространство и образовывать нанокомпозит с экфолированной или интеркалированной структурой.

Данный метод обладает рядом существенных достоинств: во-первых, он экологически чище вследствие отсутствия органического растворителя;

во-вторых, он более прост и дешев, поскольку хорошо подходит для существующего промышленного оборудования (экструзия и литье под давлением). Смешение в расплаве позволяет также перерабатывать полимеры, которые нельзя использовать в методах полимеризационного наполнения;

– матричный синтез;

этот метод, в котором силикаты образуются *in situ* в водном растворе, содержащем полимер и строительные блоки силиката, широко используется для синтеза нанокомпозитов, основанных на

двухслойных гидроксидов, но гораздо менее развит для слоистых силикатов. В данной методике рост частиц происходит благодаря самоорганизации отдельных атомов в среде полимера. При этом полимер регулирует рост неорганических кристаллов. Композит формируется в результате того, что полимер язастраивает между силикатными слоями в процессе их роста.

Важной физико-механической характеристикой слоистосиликатных нанокомпозитов является прочность. Частицы наполнителя могут оказывать отрицательным фактором с точки зрения локальных концентраций напряжения, хотя в общем случае с уменьшением размеров частиц наполнителя прочность, как правило, увеличивается.

1.2. Матричные материалы

Понятие «матрица» (от лат. *matrix* – матка, источник, начало) характеризует непрерывную пространственную фазу, ответственную за сохранение конфигурации изделия, передачу эксплуатационных нагрузок на арматуру, сопротивление действию других внешних факторов.

Разработка полимерных матриц для ПКМ – серьезная и важная проблема, поскольку многие свойства композита определяются структурной матрицы.

Требования к матрицам можно разделить на 3 группы:

к первой группе можно отнести прочность, жесткость, теплостойкость полимерной матрицы;

к другой – пластичность, трещиностойкость, ударную вязкость;

к третьей – перерабатываемость, технологичность связующего.

Задача исследователя, конструирующего композиционный материал, – найти компромисс, оптимизировать выбор связующего, учитывая еще экологические, экономические, конъюнктурные и другие соображения.

Можно выделить следующие типы матриц: **металлические** (алюминий и сплавы, магниевые сплавы, титан и его сплавы, медь, сплавы никеля и кобальта); **полимерные** (термопласты: полиэтилен, полипропилен, полистирол, политетрафторэтилен, поливинилхлорид, полифениленоксид, полифениленсульфид, полиэтилентерефталат, поликарбонат, полиамиды и др.); **реактопласты**: фенолоальдегидные смолы, аминокислоты (карбаминоформальдегидные смолы, меламиноформальдегидные, анилиноформальдегидные смолы), ненасыщенные полиэфирные смолы, эпокисидные, полиуретановые смолы; **эластомеры**:

изопреновые каучуки, бутадиеновые, бутадиен-стирольные каучуки; **керамические** (обычная керамика: силикаты; **техническая керамика**: оксиды Al_2O_3 , карбиды SiC , нитриды Si_3N_4 , бориды TiB_2 , сульфиды BeS ; **керметы**: соединения, содержащие керамическую (Al_2O_3) и металлическую составляющие (Cr, Ni, Co, Fe)).

Полимерные матрицы

Полимерную матрицу для композиционных материалов выбирают, учитывая условия эксплуатации изделий. От материала матрицы значительно зависят свойства композита: прочность, тепло- и влагостойкость, стойкость к действию агрессивных сред, метод получения изделия.

Полимеры в качестве матрицы используют либо в *чистом виде* (порошки, гранулы, листы, пленки), либо в *виде связующих*.

Связующее представляет собой двух- или многокомпонентную систему из синтетического полимера и отвердителей, инициаторов или катализаторов, ускорителей отверждения. В связующее с целью придания необходимых технологических и эксплуатационных свойств могут быть добавлены растворители, красители, пластификаторы, стабилизаторы и другие компоненты.

При производстве армированных пластиков наиболее часто применяют терморезактивные связующие, при нагревании которых происходят необратимые структурные и химические превращения; непрерывно расширяется использование термопластичных полимеров и эластомеров. Ниже дана краткая характеристика основных типов полимеров, нашедших применение при изготовлении ПКМ.

Терморезактивные полимеры

Терморезактивные полимеры под действием тепла и химически активных добавок могут приобретать пространственную структуру, что сопровождается потерей текучести.

Терморезактивные полимеры сравнительно редко применяются в чистом виде, когда они содержат только структурирующие добавки. Обычно в них вводят совместимые и несовместимые добавки, такие как наполнители, разбавители, загустители, стабилизаторы, красители, смазки, и благодаря этому получают сложные многокомпонентные материалы – реактопласты. Полимерную основу реактопласта – терморезактивный полимер – называют при этом «смола» или «связующее».

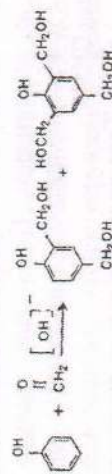
В качестве связующих используются реакционноспособные олигомеры с молекулярной массой до 1500, в молекуле которых

имеется более двух функциональных групп. На начальной стадии получения материалов и изделий термореактивные связующие имеют низкую вязкость, что облегчает процесс формирования изделий.

Различие в химической структуре терморезистивных связующих, широкий спектр отвердителей, инициаторов отверждения, модифицирующих добавок, использование различных наполнителей позволяют получать конструкционные материалы с очень большим диапазоном прочностных, электротехнических, триботехнических и других эксплуатационных характеристик.

В зависимости от типа связующего реактопласты подразделяются на фенопласты, аминопласты, полиэфирные, эпоксидные, полиуретановые, кремнийорганические и другие пластики.

Фенолоальдегидные смолы — это продукты взаимодействия фенолов и альдегидов, чаще всего фенола и формальдегида. В зависимости от условий получения конечные продукты различаются по химическому строению, молекулярной массе и способности к отверждению. Различают два вида фенолоформальдегидных смол (ФФС) — резольные (термо-реактивные смолы, получают при избытке формальдегида) и новолачные (термопластичные смолы, получают при избытке фенола).



В неотвержденном состоянии фенолформальдегидные смолы представляют собой хрупкую прозрачную аморфную массу, переходящую при 60... 120°C в жидкое состояние. Свойства резольных смол со временем изменяются, а новолачные смолы в отсутствии влаги при хранении стабильны.

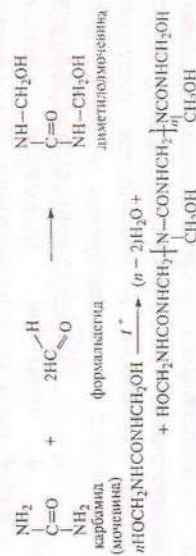
Максимальная температура отверждения смол лежит в диапазоне 140-200°C. Продукты отверждения смол - резиты - хрупкие материалы с некристаллической структурой, обладающие высокими прочностями, электроизоляционными, антикоррозионными свойствами. Резиты устойчивы к действию большинства кислот. Температура деструкции фенолформальдегидных смол выше 300°C.

Переработка фенолформальдегидных смол при производстве полимерных композиционных материалов включает пропитку тканых и нетканых волокнистых наполнителей, бумаги и других материалов. После отверждения композиционные материалы обрабатываются методами прямого и литьевого прессования, литья под давлением, экструзии, вакуумного формования.

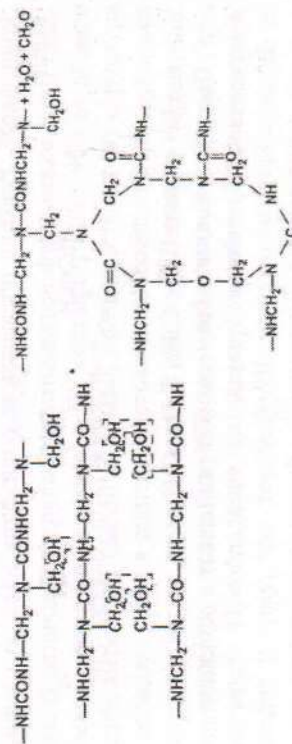
Аминосмолы – связующие, получаемые путем конденсации карбамида (меламина, анилина) с формальдегидом.

Карбамидоформальдегидные (или мочевиноформальдегидные) смолы получают путем нагревания водных растворов смеси моно- и диметилмочевины с формальдегидом в слабокислой среде (рН 5-6) при температуре 60-100°C при соотношении метилолмочевины и формальдегида 1 к 1,5-2.

Схема получения мочевиноформальдегидной смолы приведена ниже:



В молекуле смолы содержатся реакционноспособные метильные группы, которые при уменьшении pH среды способны к дальнейшей поликонденсации с образованием высокомолекулярных продуктов и выделением воды и формальдегида по следующей схеме:



Переход от низкомолекулярных продуктов линейного строения к трехмерному высокомолекулярному полимеру происходит постепенно с потерей растворимости и способности плавиться. Но

из-за малого числа поперечных связей смола набухает в воде, спирте, формалине и глицерине, обладает низкой стойкостью к горячей воде и водным растворам кислот. Мочевинноформальдегидные смолы прозрачны и используются для изготовления изделий методом заливки.

Ненасыщенные полиэфирные смолы — это гетероцепные терморезистивные олигомеры и полимеры, содержащие сложноэфирные группы и кратные углерод-углеродные связи.

Сырьем для получения ненасыщенных полиэфиров являются ненасыщенные дикарбоновые кислоты, их смеси с насыщенными дикарбоновыми кислотами и многоатомные спирты.

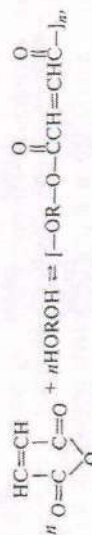
60-75% растворы ненасыщенных полиэфиров в мономерах (например, стирол) называют ненасыщенными полиэфирными смолами. Поскольку мономеры способны вступать в реакцию с растворенными в них полиэфирами, их называют активными растворителями. При сополимеризации полиэфиров с активными растворителями образуются неплавкие и нерастворимые соединения пространственной структуры.

Полималеинаты и полифумараты – олигомерные продукты поликонденсации малеиновой и фумаровой кислот (или их производных) с алифатическими, реже – с арилатифатическими и алициклическими гликолями. Их общая формула:



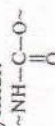
где R и R' — радикалы, входящие в состав гликолей и ненасыщенных кислот, обычно x равен 1-5, y — 1-5, n — 1-20.

Малеиновая кислота легко переходит при нагревании в малеиновый ангидрид, который используется при синтезе полиэфиров. Реакция образования полиэфира идет по следующей схеме:



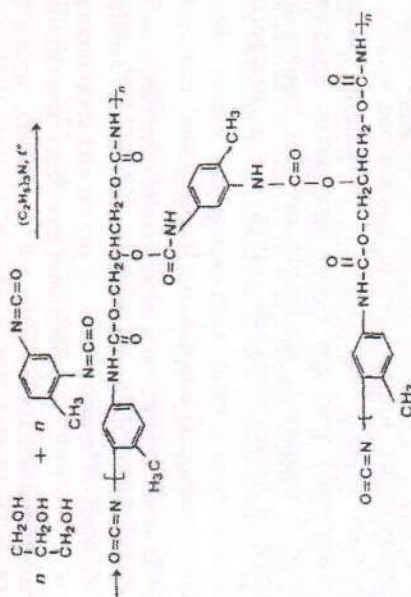
где R – группы C_2H_5 , C_4H_9 , C_6H_{13} , C_8H_{17} .

Полиуретановые полимеры (ПУ) содержат в основной цепи макромолекул уретановые группы:



и могут иметь как линейное, так и пространственное строение (сшитые полиуретаны). Сшитые ПУ получают при взаимодействии

иди- и трифункциональных соединений, содержащих гидроксильные и изоцианатные группы. Так, при взаимодействии глицерина с толуилендиизоцианатом в присутствии третичного амина, являющегося катализатором, реакция идет с образованием трехмерного полимера по схеме:



В промышленности для одностадийного синтеза сшитых ПУ используют диизоцианаты и олигомеры, содержащие три гидроксильные группы в молекуле (полиокситетраметилэтиленгликоль, полиоксизетилен- и полиоксипропиленгликоли, сополимеры оксида этилена, продукты поликонденсации адипиновой или фталевой кислот или их смеси с этилен-, пропилен- или диэтиленгликолями).

Сшитые ПУ могут иметь как аморфную, так и кристаллическую структуру. Способность их к кристаллизации определяется строением и молекулярной массой олигомерного блока. В отличие от других реактопластов физические связи (ван-дер-ваальсовы и водородные) в ПУ составляют 50...90% от общего числа поперечных связей в объеме полимера. Поэтому структура ПУ обладает даже в сшитом состоянии способностью разрушаться и перестраиваться при нагревании или механическом нагружении, т.е. способна «самозалечивать» дефекты, возникшие при деформации. Преобладание физических связей в сетке сшитых ПУ приводит к тому, что температура стеклования определяется не числом поперечных связей, а природой олигомерного блока и количеством уретановых групп в нем. С увеличением числа уретановых групп растет температура стеклования.

Путем изменения природы и молекулярной массы олигомерного блока и плотности сетки можно получать высокоэластичные или твердые, жесткие шпите PU. Физико-механические свойства PU определяются строением диизоцианата, олигоэфира и отвердителя, используемых при их получении.

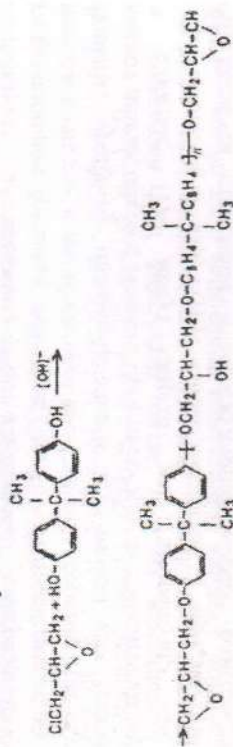
Спшитые ПУ применяют в качестве эластомеров, основы лаков, эмалей, клеев, герметиков, волокон и искусственных кож, а также в виде эластичных и жестких пенопластов.

Эпоксидные смолы (ЭС) — мономерные или полимерные растворимые соединения, в состав молекул которых входит не менее двух эпоксидных или глицидиловых групп:



Получение ЭС проводится при конденсации в щелочной среде эпихлоргидрина или дихлоргидрина глицерина с соединениями, содержащими подвижные атомы водорода (фенолами, аминами, гликолами, кислотами), а также при прямом эпосидировании непредельных соединений органическими пероксикислотами или пероксидом водорода.

Реакция между эпихлоргидрином и дифенилпропаном приводит к получению *дисовой* ЭС:



Неотвержденные смолы являются термопластичными вязкими жидкостями или хрупкими твердыми веществами.

В молекулах диановых смол имеются функциональные группы двух типов – эпоксидные и гидроксильные. Поэтому отвердителями этих смол могут быть соединения различных классов, а режимы отверждения варьируются в широком диапазоне: как без подвода тепла, при нагревании, в воде.

Диановые ЭС с молекулярной массой ниже 600-1000 являются жидкими продуктами, выше 1000 – стеклообразными продуктами. Смолы растворимы в кетонах, эфирах, ароматических

углеводородах; обладают высокой стойкостью к действию щелочей, солей, окислителей, органических растворителей. Полимерные композиционные материалы, изготовленные на основе эпоксидных смол, обладают высокими механическими свойствами.

Технология получения материалов на основе эпоксидных смол заключается в пропитке волокон, тканей, бумаги; отверждении и обработке методами прямого прессования, контактного формования, вакуумного формования и др. Температура переработки составляет 20...180°C.

Кремнийорганические полимеры (силиконы, полиорганосиликоны) представляют собой термостойкие высокомолекулярные элементоорганические соединения, содержащие в составе элементарного звена макромолекулы атомы кремния и углерода. Полимеры устойчивы к действию большинства кислот и щелочей. Смолы перерабатываются в полимерные композиционные материалы путем пропитки наполнителей с последующим отверждением. Изделия изготавливают методами прямого прессования, контактного формования и др.

Таким образом, терморезактивные связующие представляют собой сравнительно низковязкие жидкости (при температуре переработки), которые после пропитки армирующего материала (волокон, нитей, лент, тканей) за счет химических реакций превращаются в неплавкую твердую полимерную матрицу.

Термореактивные связующие обладают хорошими технологическими свойствами (низкой вязкостью и температурой отверждения); хорошо смачивают и пропитывают армирующий материал; имеют хорошую адгезию к большинству волокон, повышенную теплостойкость, стойкость в различных средах; их свойства можно регулировать в широком диапазоне путем варьирования компонентов, добавления модификаторов, катализаторов и изменения условий отверждения.

Недостатками этих связующих является хрупкость, низкая вязкость разрушения и ударная прочность, невозможность вторичной переработки, ограниченное время жизни препрега, значительная химическая усадка в большинстве случаев

Термопластичные полимеры

Термопластичные полимеры (термопласты) — это полимеры, которые размягчаются при нагревании и затвердевают при охлаждении.

При обычной температуре термoplastы находятся в твердом (стеклообразном или кристаллическом) состоянии. При повышении температуры они переходят в высокоэластическое и далее — в вязкотекучее состояние, что обеспечивает возможность формирования их различными методами. Эти переходы обратимы и могут повторяться многократно, что делает возможной, в частности, переработку бытовых и производственных отходов в изделия.

Выбор термoplastа определяется очень многими факторами: условиями эксплуатации изделия, технологическими свойствами полимера, стойкостью пластмассы, ее доступностью, способностью окрашиваться.

Полиэтилен (ПЭ) — один из наиболее широко применяемых полимеров. Промышленностью выпускается полиэтилен низкого давления (ПЭНД) и полиэтилен высокого давления (ПЭВД). Прочность, теплостойкость и химическая стойкость ПЭНД выше, чем ПЭВД. Газопроницаемость, наоборот, выше у ПЭВД. Деструкция полиэтилена протекает при температуре выше 290°C, а солнечная радиация ведет к термостарению. При комнатной температуре полиэтилен устойчив к действию разбавленных серной и азотной кислот, концентрированной соляной, фосфорной и плавиковой кислот, обладает низким водопоглощением.

ПЭ перерабатывается литьем под давлением, экструзией, прессованием, хорошо сваривается и механически обрабатывается.

Полипропилен (ПП) обладает высокой износостойкостью и хорошо выдерживает изгиб. В отсутствие воздуха термодеструкция проявляется при 300°C. Полипропилен устойчив к действию многих кислот и щелочей. Концентрированная серная кислота слабо разрушает полипропилен при комнатной температуре и катастрофически при минус 60°C. К действию сильных окислителей полипропилен неустойчив.

Полипропилен перерабатывается литьем под давлением, экструзией, вакуумформованием, пневмоформованием, раздувом, сваркой, прессованием, напылением, обрабатывается резанием.

Полистирол (ПС) — хрупкий полимер, обладающий высокой радиационной стойкостью, легко подвергающийся старению. Термическая деструкция начинается при температуре выше 266°C. Полистирол устойчив к действию некоторых минеральных и органических кислот, щелочей, трансформаторного масла, разрушается концентрированной азотной и уксусной кислотами.

Технологии переработки полистирола: литьем под давлением, экструзией, вакуумформованием, пневмоформованием.

Политетрафторэтилен — это линейный полимер, имеющий химическую формулу $[-CF_2-CF_2-]_n$, торговые марки политетрафторэтилена: фторопласт-4 (Россия), тефлон (США), полифлон (Япония) и др. Степень кристалличности полимера — 95%, температура плавления (T_m) — 310–315 °C, плотность — 2100–2300 кг/м³ (наибольшая у известных полимеров). Полимер непротрачен. Разлагается с выделением соединений фтора при температуре ($T_{дестр}$) выше 415°C. Фторопласт-4 обладает свойствами самосмазки, имеет низкий коэффициент трения. Это наиболее химически стойкий к действию высококонцентрированных и разбавленных кислот и щелочей, сильных окислителей полимер, не подверженный действию грибов. Прекрасный диэлектрик.

Фторопласт-4 перерабатывается спеканием предварительно спрессованных таблеток. После предварительной специальной обработки полимер обрабатывается резанием, сваривается и склеивается. Некоторые модификации фторопласта перерабатываются методами порошковой металлургии, прессованием, экструзией, литьем под давлением, напылением.

Поливинилхлорид (ПВХ) — аморфный полимер с хорошими электроизоляционными свойствами, стойкий к химическим реагентам, не поддерживающий горение. Атмосферостоек, при температуре выше 150–170°C разлагается с выделением хлороводорода, тепла и образованием двойных связей. Обладает низкими морозостойкостью (до минус 10°C) и теплостойкостью.

Полиметиленоксид — линейный полимер, имеющий химическую формулу $[-CH_2-O-]_n$. За рубежом полиметиленоксид известен под названием «ацетальные или полиацетальные смолы». Полимер хорошо сопротивляется усталостным и динамическим знакопеременным нагрузкам, обладает низкой ползучестью и высокой износостойкостью, имеет низкий коэффициент трения по стали (0,2–0,35).

При переработке полиметиленоксида используют метод литья под давлением, экструзию. Материал хорошо обрабатывается резанием.

Полифениленоксид — простой ароматический полиэфир линейного строения. Получают дегидрополиконденсацией 2,6-диметилфенола. Полифениленоксид может многократно без изменения свойств перерабатываться на литьевых машинах,

отличается высокой технологичностью. Полимер нетоксичен, стоек к агрессивным средам, грибковой плесени.

Перерабатывается литьем под давлением, экструзией. Из полифениленоксида можно получать тонкостенные изделия сложной формы.

Полифениленсульфид — простой ароматический полиэфир. Получают поликонденсацией солей дифенилпропана с 4,4'-дихлордифенилсульфидом. Характеризуется высокой термостойкостью, устойчивостью к окислению, радиационной стойкостью. По химической стойкости уступает лишь политетрафторэтилену. Изделия из полифениленсульфида могут длительное время эксплуатироваться при 260°C, механические и физические свойства полимера сохраняются неизменными в течение 200 ч при 260°C, полное разложение происходит при 720°C.

Полифениленсульфид перерабатывается литьем под давлением, прессованием, плазменным напылением, используется для пропитки тканей.

Полиэтилентерефталат (ПЭТФ) — сложный линейный ароматический полиэфир терефталевой кислоты. В нашей стране хорошо известен как лавсан. Полимер отличается низким коэффициентом трения и гигроскопичностью. Для изделий, изготовленных из него, характерна стабильность формы. Полиэтилентерефталат устойчив к действию слабых кислот, минеральных солей, эфиров, жиров. В изделия полимер перерабатывается литьем под давлением.

Поликарбонат (ПК) — это сложный полиэфир хлорангидрида угольной кислоты (фосгена) и дифенилпропана. В России поликарбонаты выпускаются под маркой «дифлон». Полимер оптически прозрачен, устойчив к действию ультрафиолетового излучения, обладает низкой гигроскопичностью и стойкостью к действию микроорганизмов. Для изделий, изготовленных из него, характерна высокая стабильность размеров.

Поликарбонаты перерабатываются всеми методами, используемыми для переработки термопластичных полимеров. Температура переработки составляет 240...300°C. Полученные из поликарбонатов изделия свариваются, склеиваются, обрабатываются резанием, соединяются заклепками и гвоздями.

Полиарилаты — сложные ароматические полиэфир-двухатомных фенолов. Получают поликонденсацией хлорангидрида терефталевой кислоты с солями дифенилпропана.

Обладают высокой прочностью и термостойкостью. В некоторых случаях успешно конкурируют с конструкционными металлическими материалами. Температура термического разложения полиарилатов составляет 420°C. Полимеры устойчивы к действию ультрафиолетового и ионизирующего излучения, к длительному воздействию разбавленных минеральных и органических кислот, бензина, керосина.

В зависимости от марки полиарилаты перерабатываются в изделия литьем под давлением, литьевым и компрессионным прессованием, экструзией, формованием с раздувом.

Полиамиды (ПА) в нашей стране хорошо известны по маркам «капролон», «найлон-7», «найлон-11» и др. Получают ионной полимеризацией капролактама ($-\text{NH}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_5-$). Для полимеров характерны высокая усталостная прочность, износостойкость, ударная вязкость, низкая гигроскопичность, стабильность свойств при повышенных температурах, резко выраженная температура плавления. Полиамиды устойчивы к действию органических растворителей.

Основные способы получения изделий из алифатических полиамидов — литье под давлением и экструзия. Ароматические полиамиды перерабатываются методом прямого прессования с предварительным подогревом.

Полиимиды (ПИ) получают поликонденсацией пиромеллитовой кислоты и диаминодифенилоксида. Физико-механические свойства полиимидов стабильны в широком температурном интервале (от минус 200 до плюс 300°C). Для изделий, изготовленных из полиимидов, характерны высокая стабильность размеров, низкая ползучесть при высоких температурах, высокая термостойкость и устойчивость к действию излучения- быстрых электронов и нейтронов. Разбавленные кислоты на полиимиды влияния почти не оказывают. Имеют низкий коэффициент трения по стали (0,05...0,17).

Пресс-порошки полиимидов перерабатывают методами прямого и компрессионного прессования, литья под давлением, горячего прессования.

Таким образом, для большинства термопластов характерна более высокая производительность и более интенсивные методы переработки; формирование деталей менее энергоемко; возможно формирование крупных, сложной конфигурации деталей; возможна вторичная переработка; характерна практически бесконечная

Дисперсные наполнители

Для оценки свойств дисперсных наполнителей известны свыше 40 различных показателей, включающих физико-механические, электротехнические, теплофизические, оптические характеристики. Формулы и значения плотности наиболее важных дисперсных наполнителей для полимеров приведены в табл. 1.2

Таблица 1.2
Плотность дисперсных наполнителей для полимеров

Наполнитель	Формула	Плотность, кг/м ³
Каолин	$Al_4[Si_2O_5]_2(OH)_8$	2600
Тальк	$Mg_3[Si_4O_{10}](OH)_2$	2788
Слюда (мусковит)	$KAl_2[AlSi_3O_{10}](OH;F)_2$	2834
Мел	$CaCO_3$	2600-2900
Вермикулит	$(Mg^{+2}, Fe^{+2}, Fe^{+3})_3[(Al, Si)_4O_{10}] \cdot (OH)_2 \cdot 4H_2O$	2,4-2,7 г/см ³ (вспененного – 0,065-0,130 г/см ³);
Базальт	$2(Mg, Fe)SiO_3NaAlSi_3O_8$	2,6-3,1 г/см ³
Волластонит	$Ca_3(Si_3O_9)$	2,78-2,91 г/см ³
Кварц (стекло)	SiO_2	2248
Барит	$BaSO_4$	4480
Аэросил	SiO_2	2350
Асбест	$Mg_6[Si_4O_{10}](OH)_8$	2100-2800
Белая сажа	$SiO_2 \square H_2O$	2100-2200
Технический углерод	C	1820
Литопон	$ZnS (30 \%) + BaSO_4 (70 \%)$	2500-3500
Гидроксид алюминия	$Al(OH)_3$	2400
Рутил	TiO_2	4200-4300
Гипс	$CaSO_4 \square 2H_2O$	2317
Корунд	Al_2O_3	3900-4000

При разработке заданной структуры дисперсно-наполненного материала необходимо иметь данные об основных характеристиках наполнителя: форме частиц, размере и распределении частиц по размерам, удельной поверхности, пористости частиц, насыпной и

жизнеспособность препрегов (время между изготовлением и переработкой в изделие); пониженная горючесть, дымовыделение при горении и токсичность продуктов горения; высокая стойкость к излучению; сочетание высокой прочности и теплостойкости (полиэфирсульфон, полиэфиримид, полифениленсульфид) с высокой ударной прочностью и трещиностойкостью.

Эластомеры

Эластомеры применяются в промышленности переработки пластмасс чаще всего как высокомолекулярные пластификаторы для снижения хрупкости стеклообразных или кристаллических полимеров.

Применение эластомеров в составе полимерных композиционных материалов затруднено пониженным сопротивлением тепловому старению и термоокислительной деструкции. Кроме того, повышенная липкость, деформируемость эластомеров обычно не позволяют выпускать их в гранулированном виде (лишь немногие эластомеры доступны сегодня в виде гранул), что также затрудняет их использование.

Тем не менее, применение эластомеров как компонентов смесевых композиционных материалов (в том числе конструкционных) непрерывно расширяется.

1.3 Основные характеристики наполнителей

Наполнители полимеров – твердые, жидкие и газообразные органические и неорганические вещества, которые распределяются в непрерывной фазе полимера (матрице) с образованием гетерофазной системы с выраженной границей раздела фаз.

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; получения декоративных эффектов. Основные виды наполнителей: *дисперсные* (мел, асбест, гидроксид алюминия, тальк и др.), *волоконистые* (металлические, стеклянные, углеродные, борные, органические, керамические, нитевидные кристаллы – усы), *листовые* (ткани, бумага, древесный шпон, ленты, холсты, сетки, нетканые материалы), *объемные* (объемные ткани, каркасные системы)

истинной плотности, максимальной объемной доле, рН поверхности частиц.

Коэффициент формы частиц k_e (коэффициент Эйнштейна) влияет на вязкость композиции и распределение напряжений в наполненных пластиках. Значение k_e определяется реологическим методом и меняется от 2,5 для шарообразных до 5,9 для эллипсоидных частиц с отношением длин полуосей, равным 10. С увеличением k_e возрастают вязкость и концентрация напряжений в наполненных полимерах. Большинство наполнителей имеют неправильную форму частиц. Наполнители с шарообразной формой частиц (стеклосферы, кварцевый песок) характеризуются k_e равным 2,5; с кубической формой (кальцит, полевой шпат) = 3; чешуйчатой (каолин, тальк, слюда, графит) = 5.

Размеры частиц наполнителей изменяются от 7 нм до 50 мкм.

Дисперсные наполнители по размеру частиц делятся на: крупнодисперсные (диаметр > 40 мкм), среднедисперсные ($10 < d < 40$), высокодисперсные ($1 < d < 10$) и ультрадисперсные ($d < 1$ мкм). Выбор оптимальных размеров частиц наполнителя определяется целью его введения, уровнем свойств материала, скоростью седиментации и склонностью к агрегации частиц, конструкцией изделия (толщиной стенки) и методом формирования.

Скорость оседания наполнителя (расслаивание композиции) возрастает с уменьшением вязкости полимера, увеличением плотности и размера частиц. Агломерация (слипание) частиц наблюдается в низковязких композициях при размерах частиц < 10 мкм.

Практически все наполнители являются полифракционными с широким или узким распределением частиц по размерам. Различия в гранулометрическом составе наполнителей проявляются в упаковке частиц, в реологических физико-механических и других свойствах материалов.

Общая удельная поверхность $S_{об}$ (m^2/g) является мерой площади поверхности 1 г дисперсного наполнителя. Величина удельной поверхности наполнителя в композиционном материале указывает на протяженность границы раздела фаз и долю граничного слоя. Для наполнения полимеров используются соединения с $S_{уд}$ от 0,01 до 300 m^2/g .

Общая удельная поверхность частиц наполнителя ($S_{об}$) характеризует размер частиц, зависит от их пористости и равна

сумме внутренней ($S_{ин}$) и геометрической (S_r) поверхности наполнителей.

Общую удельную поверхность $S_{об}$ наполнителя определяют методами сорбции газов, органических веществ и т. д. Наибольшее распространение получил метод низкотемпературной сорбции азота (метод БЭТ).

Удельную геометрическую поверхность наполнителя S_r любого гранулометрического состава можно рассчитать по формуле:

$$S = \frac{k}{P_{ист}} \cdot \frac{\sum dw}{x}$$

где dw – массовая доля данной фракции наполнителя; x – средний диаметр частиц соответствующей фракции; P – число фракций; k – коэффициент, учитывающий форму частиц (для сферы – 6, для призмы – 12, для пластины – 18, для чешуйки – 20-30).

Внутреннюю поверхность пористого наполнителя рассчитывают как разность $S_{об}$ и S_r . Значение $S_{ин}$ для пористых наполнителей может в 10-100 раз превышать S_r .

Пористые наполнители бывают с *открытыми* и *закрытыми порами*. О внутреннем объеме пор судят по разности между истинной и кажущейся плотностью наполнителя, по количеству поглощенной низкомолекулярной жидкости. При введении пористого наполнителя в полимер последний может полностью или частично заполнить поры, или совсем в них не проникать. Степенью пропитки можно регулировать прочностные, тепло- и звукоизоляционные характеристики наполненных пластмасс, например древ-пластов. Особое место занимают легкие полые дисперсные наполнители в виде частиц шарообразной формы – полые микросферы, которые получают промышленными методами. Введение полых микросфер в полимеры позволяет получать легкие прочные газосодержащие материалы со строго заданными параметрами структуры, получившие название сфероластов или синтактных пен.

К основным параметрам наполнителя относят его *истинную* $P_{ист}$ и *насынную* $P_{нас}$ *плотности*. Для пористых и агрегирующих наполнителей насынная плотность всегда ниже, чем для непористых частиц. Значения $P_{нас}$, $P_{ист}$ наполнителей пресс-порошков используются для расчета навесок материала и определения *максимальной объемной доли наполнителя* P_{max} .

Для получения плотной упаковки используют наполнители специального гранулометрического состава (так называемые плотные составы), подобранного по прерывистой и непрерывной гранулометрии, позволяющие увеличить $R_{\max}$:

для двухфракционного наполнителя — до 0,7-0,75;

для трехфракционного — до 0,8-0,85;

для четырехфракционного — до 0,9.

На практике редко применяют плотные составы, содержащие более трех фракций наполнителя. При прессовании дисперсные наполнители могут уплотняться и значение $R_{\max}$ может меняться от $R_{\text{нас}}/R_{\text{ист}}$ примерно до единицы. Это позволяет создавать двухфазные ПКМ с максимальным содержанием дисперсной фазы до 95% (об.).

Химический состав и природа поверхности наполнителя определить довольно сложно. Часто природу поверхности наполнителя оценивают по значению рН водной вытяжки из наполнителя. Природа поверхности наполнителя влияет на смачивание, кинетику и полноту отверждения полимера, а также на комплекс эксплуатационных свойств наполненных пластмасс.

Волокнистые наполнители

Наполнители в виде волокон, нитей, жгутов, ровингов и рубленых жгутов используют для создания конструкционных, высокопрочных, высокомолекулярных армированных полимерных материалов. Эффективность волокон в пластике возрастает с увеличением их длины.

Существует понятие *критической длины волокна* $l_{\text{кр}}$. Это длина (l) волокна, до которой напряжение, воспринимаемое собственно волокном в пластике, возрастает и при l равной $l_{\text{кр}}$ становится равным прочности волокна.

При разрушении пластика, наполненного волокном с $l < l_{\text{кр}}$, наблюдается выдергивание коротких волокон из полимерной матрицы, т. е. пластик разрушается по границе волокно — полимер. Волокна с $l > l_{\text{кр}}$ сами разрушаются и полностью реализуют свою прочность в полимерной матрице. Критическая длина волокон в зависимости от их природы меняется от 100 мкм (углеродные волокна) до 400 мкм (стеклянные волокна).

Значения $l_{\text{кр}}$ (мм) стеклянных волокон (диаметр волокна $d \sim 10$ мкм) для различных полимерных матриц различны: для ПЭ — 1,8; ПП — 0,6; ПС — 0,36; ПА — 0,26; отвержденной ЭС — 0,15. Чем

меньше значение $l_{\text{кр}}$ волокна, тем эффективнее волокно с $l > l_{\text{кр}}$ упрочняет полимерную матрицу.

Волокна длиной 0,2-14 мм (короткие волокна) используют для получения конструкционных литевых и экструзионных термопластичных материалов; длиной менее 1-2 мм — для заливаемых отверждающихся компаундов с малой усадкой; длиной от 15 до 70 мм (длинные волокна) — для получения пресс-материалов (волоконитов и премиксов на основе фенолоформальдегидных и полиэфирных смол); непрерывные волокна ($l \rightarrow \infty$) — для создания высокопрочных, высокомолекулярных армированных ПКМ.

Основные виды волокон (углеродные, стеклянные) выпускаются круглого сечения диаметром 8-20 мкм, а также треугольного, ромбического и других форм. Оптимальное значение диаметра волокна $d_{\text{опт}}$ зависит от его природы и полимерной матрицы, а также от метода формирования и размеров изделия.

Значение параметра $\phi_{\max}$ для непрерывных волокон можно увеличить, используя волокна различных диаметров (плотные составы) и сечений (треугольные, квадратные, ромбические). Полимерные и металлические волокна уплотняются под давлением, перепрофилируются, и значение $\phi_{\max}$ может достигать 1.

Волокнистые наполнители получают из металла, керамики, полимеров. Наибольшее распространение для создания ПКМ получили стеклянные, углеродные, базальтовые, борные и органические волокна. Способы получения и характеристики волокон различной природы, применяющихся для получения армированных пластиков, будут рассмотрены далее.

Листовые наполнители

Волокнистым наполнителям можно придать и зафиксировать плетением, склейкой и другими методами различную структуру. Листовые (плёночные) наполнители с заданной структурой в виде тканей различного плетения (сатиновое, саржевое, полотняное), бумаги, древесного шпона, лент, холстов, тканых ровингов, сеток и нетканых материалов используют для получения слоистых пластиков.

Из слоистых пластиков наибольшее распространение получили текстолиты. Для изготовления текстолитов применяют легкие (масса 1 м² — до 150 г), средние (до 300 г) и тяжелые (более 300 г) ткани различного плетения и нетканые волокнистые материалы массой до 820 г. Широко используются хлопчатобумажные (бязь,

миткаль, бельтинг, шифон) и синтетические ткани (вискозные, ацетатные, полиамидные, полиэфирные). Самыми распространёнными наполнителями являются стекло, углеродные ткани и материалы на их основе – стеклотекстолиты и карботекстолиты. По сравнению со стеклотекстолитами (плотность 16002100 кг/м³) органотекстолиты имеют меньшую плотность (13001400 кг/м³) и теплопроводность, лучше поддаются механической обработке, но уступают им по прочности, тепло и химической стойкости.

Природу волокна, вид плетения, массу 1 м², пористость листовых наполнителей выбирают в зависимости от требований, предъявляемых к изделиям.

Наполнители в виде сеток используют для армирования полимерных материалов в двух направлениях, а также получения антифрикционных ленточных материалов. Материалом для изготовления сеток чаще всего служат металлические, стеклянные, углеродные и полимерные волокна.

Объёмные наполнители

К объёмным наполнителям пластмасс относятся объёмные ткани, открытопористые каркасные системы, структура которых непрерывна в трех направлениях. Открытопористая объёмная структура наполнителя формируется в процессе ткачества либо путем вспенивания или спекания порошков, металлов, керамики и полимеров. Природная древесина также может быть использована в качестве объёмного наполнителя.

К основным характеристикам таких наполнителей относятся объёмная масса, общая, закрытая и открытая пористость и размер пор.

При заполнении пор каркасного наполнителя полимерным связующим формируется *взаимопроникающая структура материала*. Свойства таких систем в зависимости от концентрации наполнителя в разных направлениях могут быть изотропными или анизотропными и определяются свойствами исходных компонентов, их соотношением и степенью протитки.

1.4 Композиционные материалы на основе полиолефинов и природных наполнителей

В приготовлении полимера композиционного материала эксплуатационного и конструкционного назначения основной целью наполнения является получение полимерного материала с улучшенным комплексом физико-механических и теплотехнических свойств. Получается это при введении слоистых

дисперсных и волокнистых наполнителей, таких как вермикулит, базальтовое волокно и др.

Понятие полимерные «*нанокомпозиции*» появилось сравнительно недавно, сохраняя смысл понятия «полимерный композит», с той лишь разницей, что в качестве дисперсной фазы используется нанонаполнитель (органической и неорганической природы) – наночастицы различной геометрической формы и размеров – от 1 до 100 нм, а улучшенные свойства нанокомпозитов существенно отличаются, как от суммарных свойств составных компонентов, так и от свойств традиционного композита.

Авторы [1; С. 597-606] предлагали метод использования шаровой мельницы для внедрения углеродных нанотрубок (до 10 мас.%) в ПЭ, который имеет ряд преимуществ: исключение применения высоких температур, растворителей, УЗ и модификации нанотрубок. Оценены морфология и физиология свойства изделий. Метод позволяет достичь высокого уровня дисперсности наполнителя. Композиты имеют высокие механические показатели.

В работе [2; С.3-6] описано применение карбонатов кальция в ПЭ низкой плотности, линейном ПЭ, ПЭ высокой плотности и ПП. Обсуждены основные технологические стадии и механические свойства готовых продуктов, содержащих карбонат кальция.

Авторы [3; С.1082-1087] изучали методами ТГА, ДТА, калориметрии и по величинам кислородного индекса сопоставлены термическая стабильность и огнестойкость композиций на основе ПЭ низкой плотности и СПЛ этилена и винилацетата, содержащих в качестве наполнителей синтетический гидромагнетит или гидроксид магния, гидроксид алюминия и монтмориллонит.

В работе [4; С.110-112] авторы исследовали dilatометрическим методом закономерности кристаллизации полимеризационно-наполненных композиционных материалов на основе ПЭ высокой плотности и минеральных наполнителей.

Степанова И.В. и Панин С.В. [5; С. 116-119] исследовали свойства образцов из сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ), уникальные свойства которого обусловлены значительным количеством молекулярных связей (>1·10⁶). В качестве наполнителя использовали ультрадисперсные порошки ZrO₂ и Al₂O₃, полученные методом плазмохимического синтеза, а также углеродное нановолокно, SiO₂. Показано, что эффективным способом повышения комплекса физико-механических

характеристик объемных материалов на основе СВМПЭ является добавление модификатора из порошка из диоксида циркония и углеродного нановолокна. Введение SiO_2 приводит к увеличению прочности и износостойкости.

В работе [6; С.118-121] проведено исследование для разработки и способов получения нанокомпозитов на основе ПО и глинистых минералов. В качестве матриц использовали полимеры с неполярными макромолекулами, а в качестве наполнителей – слоевые силикаты, природные и модифицированные глины. Изучено деформационное поведение нанокомпозитов на различных структурных уровнях.

Герасин В.А. и др. [7; С.97-100] исследовали разработку и создание способов получения нанокомпозитов на основе полиолефинов и глинистых минералов, детальное исследование структуры и текстуры полимерной матрицы и наполнителя в полученных материалах. Изучено изменение структуры нанокомпозитов при деформировании и их влияние на механические свойства. Разработана феноменологическая модель, описывающая деформационное поведение этих систем.

В работе [8; С.3530-3532] изучены композиты, содержащие углеродные нанотрубки и сверхвысокомолекулярный полиэтилен и имеющие двухмерную электропроводящую сетчатую структуру. Композиты содержат многостенные углеродные нанотрубки и сверхвысокомолекулярный ПЭ и получены диспергированием нанонаполнителя в присутствии спирта под действием УЗ и интенсивным механическим перемешиванием. Наночастицы наполнителя располагаются на ПЭ раздела наполнитель/матрица. В композите образуется двухмерная электропроводящая сетчатая структура.

Память формы шитого ПЭ низкой плотности (ПЭНП) может изменяться при нагревании от временной формы к первоначальной. При, армировании традиционным микронаполнителем, при содержании его 20-30%, часто теряется память формы. Для устранения этого недостатка использована в качестве наполнителя наноглина. Такие композиты при содержании наполнителя до 10% имеют более высокий модуль упругости и другие механические свойства и сохраняют память формы. Изучено влияние ввода модифицированного монтмориллонита на механические свойства и память формы ПЭНП. Показано, что модуль упругости, температура восстановления, восстанавливающая сила и скорость

воздействия силы растут в нанокомпозитах, но конечная восстанавливающая деформация снижается мало [9; С.2856-2865].

В работе Соловьева С.В. [10; С.136-137] обсуждается разработка композиционного материала, который представляет собой полиэтилен трубных марок, содержащий армирующий наполнитель, в том числе, нанонаполнитель. В качестве армирующих агентов предложены углеродное волокно, стекловолокно, а также неорганические добавки различной степени дисперсности.

Гусева М.А. и др. [11; С.22] различными методами (РСА, ДСК, КР, ДМА, оптическая поляризационная микроскопия) изучали изменения, происходящие в кристаллической и аморфной фазе чистого ПЭ и ПЭ-матрицы нанокомпозитов, на разных масштабных уровнях, на всех этапах деформации (от упругой области до предразрывного состояния). Показано, что процесс образования и развития кавитаций в ПЭВП при нагружении существенно зависит от скорости деформации. По сравнению с чистым ПЭ, в нанокомпозитах наблюдается большее увеличение объема (до 50% на стадии усиления), меньшая степень ориентации молекул в аморфной фазе, происходит снижение фактических напряжений (в 1,1-1,5 раза), что можно объяснить адгезионным расслоением между наполнителем и матрицей. Подробно изучены структура и текстура частиц наполнителя в исходных образцах и после нагружения. Показано, что альфа-переход, связанный с подвижностью молекул в кристаллитах ПЭ, сдвигается в область более низкой температуры, в сильно деформированных образцах (эпсилон > 500%).

Нанокомпозиты ПЭ высокой плотности – отечественная бентонитовая глина, полученная интеркализацией в расплаве. Исследовано влияние глины без обработки и обработанной солью четвертичного аммония Setremide с ПЭ, привитым малеиновым ангидридом в качестве аппрета на огнестойкость, механических и реологических свойств нанокомпозитов с использованием рентгенографии и просвечивающей электронной микроскопии. Показано, что образуется частично экфолирование и/или интеркализирование структуры с повышенным модулем при растяжении. При исследовании огнестойкости установлено, что добавление глины и аппрета снижало скорость горения и улучшало огнестойкость нанокомпозита.

Введение аппарата ведет к повышению термической стабильности и плотности ПЭ матрицы, увеличению адгезии матрицы к наполнителю и повышению механических свойств [12; С. 170-177].

Полимерные композиты на основе природных наноразмерных частиц создаются с использованием природных слоистых неорганических структур, таких как монтмориллонит, гекторит, вермикулит, каолин, сапонин, которые встречаются, например, в глинах. Способ получения композитов состоит в следующем: слой монтмориллонита толщиной 1 нм в ходе реакции ионного обмена насыщают мономерным предшественником с активной концевой группой (ϵ -капролактамом, бутадиеном, акрилонитрилом или эпоксидной смолой), а затем проводят полимеризацию. Первые поглощение ДНК монтмориллонитом описано в 1949 г. Приведен перечень полимеров, на основе которых были получены слоистосиликатные нанокompозиты, отличающиеся пониженной горючестью.

Коляда С.Ю., Слоква А.В. и Баштанник П.И. [13; С.112-114] разработали полимерный композиционный материал на основе ПП с поливолокнистым армирующим наполнителем (рубленые на отрезки 8-12 мм базальтовые волокна и рубленые синтетические волокна марки СВМ), который обладает комплексом ценных свойств, таких как повышенные ударная вязкость, прочность при растяжении, незначительная усадка, которая разрешает использовать его для изготовления конструкций деталей для автомобилей, самолетостроения и бытовых приборов. Установив значение оптимальных технологических параметров червячно-дисковой экструзии и литья под давлением, удалось улучшить физико-механические свойства композитов на основе ПП, армированных поливолокнистыми наполнителями, и сократить продолжительность цикла литья под давлением, повысить производительность оборудования.

В работе [14; С.1051-1059] механические свойства двух композитов на основе ПП исследованы в области малых деформаций в диапазоне скоростей растяжения, отвечающих квазистатической области. Объекты исследования – наполненные тальком и непалленные ударопрочные ПП. Механический отклик обоих материалов чувствителен к скорости деформации и нелинеен, несмотря на малую степень вытяжки. Для выяснения механизма деформирования методом сканирующей электронной

микроскопии, исследована эволюция микроструктуры материала. Для описания свойств исследованных материалов использованы две модели – трехпараметричная нелинейная модель, основанная на экспериментальных результатах, и микромеханическая модель, описывающая упруго-вязкопластичное поведение композиционных материалов. Предсказанные этими моделями кривые, напряженно-деформация удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными.

Авторы [15; С.1116-1123] получили нанокompозиты (НКЗ) экструзией в расплаве ПП и сепиолита. Проведено сравнение влияния в качестве компатибилизующих добавок ПП с привитыми группами малеинового ангидрида, ПП с привитыми кислотными группами и диблок-СПЛ ПП и полиэтиленоксида на диспергируемость сепиолитных иглообразных наночастиц, кристалличность и механические свойства НКЗ. Структура НКЗ охарактеризована методами широкоугольного рассеяния рентгеновских лучей и ДСК. Сделан вывод о действии частиц сепиолита в качестве зародышеобразователей кристаллизации ПП и ориентации в их присутствии кристаллов альфа-фазы.

В работе [16; С.3787-3793] исследованы нанокompозиты из ПП со слоями силиката, полученные экструзией и литьевым формованием. Полученная структура зависит от способа изготовления. При использовании модифицированного глинозема получили, в основном, расслаивающую структуру. Нанокompозиты начинали фоторазложение раньше, чем контрольные образцы ПП и ПП с привитым малеиновым ангидридом с более высокой скоростью окисления для образцов, изготовленных литьевым формованием. Это объясняется присутствием слоев органофильного, модифицированного монтмориллонита, которые улавливают кислород, увеличивая давление кислорода в массе и приводя к уменьшению индукционного периода. В противоположность контрольным образцам, которые показывают автоускорение в кинетике окисления, нанокompозиты проявляют незначительную тенденцию к обозначению плато, показывающего снижение фотоокислительного процесса.

Суровцев А.Б. и др. [17; С.112-114] изучали возможность получения методом экструзии композиционного материала на основе ПП и дискретного наполнителя в виде измельченной ткани. Оценено влияние на физико-механические свойства и

водопоглощение тканых наполнителей различной химической природы и степени наполнения ими вторичного полипропилена.

В работе [18; С.255] исследовано влияние на технологичность и механические свойства композитов на основе ПП использования бентонита натрия, монтмориллонита и монтмориллонита в виде частиц с химически модифицированной ПВ в качестве усиливающих наполнителей. Сделан вывод, что использование наполнителей с реакционноспособными группами улучшает свойства формируемых композитов.

В работе [19; С.586-595] исследованы механические свойства и взаимодействие на границе раздела фаз в ПП-композициях, содержащих утилизированные крафт-волокна в качестве усиливающих наполнителей и малеинизированный ПП в качестве компатибилизатора (КЗ). Разные механизмы адгезии ПП и наполнителя обусловлены присутствием КЗ. Показано, что в присутствии КЗ возможно при использовании до 50% крафт-волокон двухкратное увеличение предела прочности при растяжении.

Твердые наночастицы SiO_2 используются в качестве наполнителей для полимеров и оказывают значительное влияние на механические свойства полимеров. Однако, наночастицы SiO_2 довольно дороги. С помощью процесса золь-гель тонкая SiO_2 -ПП синтезирована на поверхности наночастиц CaCO_3 , образуя при этом $\text{SiO}_2/\text{CaCO}_3$ -нанокомпозит со структурой ядро-оболочка. После некоторой поверхностной модификации этот $\text{SiO}_2/\text{CaCO}_3$ -нанокомпозит введен в качестве наполнителя в ПП при различных концентрациях; исследовано его влияние на механические свойства ПП. Найдено, что поверхностно-модифицированные частицы $\text{SiO}_2/\text{CaCO}_3$ нанокомпозита могут быть равномерно диспергированы в ПП и заметно улучшают прочность и ударную вязкость материала одновременно с эффективностью модификации, близкой к таковой у наночастиц SiO_2 [20; С. 130-133].

Нанокомпозиты, содержащие ПП и 0,5-2% фуллера, имеют повышенные термические свойства и пониженную горючесть по сравнению с ненаполненным ПП. Фуллерен действует как агент, захватывающий свободные радикалы, и *in situ* образует сетчатую структуру, что приводит к повышению огнестойкости ПП. Огнестойкость нанокомпозита увеличивается по мере увеличения содержания фуллера [21; С. 225707/1-225707/10].

В работе [22; С.46-50] изучена неизомерическая кристаллизация ПП, содержащего неорганический наполнитель. С увеличением содержания стеклянных микросфер степень кристалличности ПП снижается, а размер кристаллов не изменяется. Чем меньше диаметр микросфер, тем больше однородность кристаллов. Использование аспрированных микросфер приводит к увеличению степени кристалличности ПП. В присутствии наночастиц CaCO_3 в ПП наблюдается переход от кристаллической альфа-формы в бета-форму.

Дорофеев А.А. и др. [23; С.40-45] исследовали особенности получения нанокомпозита на основе порошкообразного ПП, содержащего 0,05-2% наноразмерных наполнителей. В качестве нанонаполнителей использовались монтмориллонит, ультрадисперсные алмазы, а также концентрат, приготовленный совместной механоактивацией ПП и монтмориллонита. Объемные заготовки получали методом прямого прессования из гидравлических прессов. Исследованы свойства образцов из полученного материала. Приведены зависимости, связывающие плотность материала, механические свойства при растяжении, трибологические характеристики с концентрацией нанонаполнителя в материале. Показано, что физико-механические характеристики, в отличие от трибологических, не зависят от вида нанонаполнителя, а определяются концентрационными значениями.

Авторы [24; С.45-52] исследовали методом ДСК неизомерическую кристаллизацию (НИК) нанокомпозитов на основе ПП и слоистых двойных гидроксидов Mg и Al, получаемых диспергированием наполнителя в расплаве ПП. Проведено сравнение НИК (скорость и энергия активации), проводимой с использованием в качестве наполнителей слоистых двойных гидроксидов и монтмориллонита. Также исследована НИК при добавлении в структуру композитов ПП с привитыми звеньями малеинового ангидрида и блок-СПП структуры полистирол - СПП этилена и бутилена - полистирол с привитыми звеньями малеинового ангидрида.

В работе [25; С.59-63] показано преимущество базальтовых волокон в сравнении со стеклянными. Приведены технологические параметры получения базальтового волокна. Рассмотрены технологические процессы при переработке полипропиленовых композиций пониженной горючести и композиций на основе полиэтилентерефталата, наполненных базальтовыми волокнами, в

линиях на базе каскадного червячно-дискового экструдера. Описана технология получения полимерных покрытий с использованием композиций с базальтовыми чешуйками и их свойства.

Баштанник П.И. и др. [26; С.127-129] исследовали влияние состава полимерных композиционных материалов на основе ПП и поливолоконного армирующего наполнителя на механические и теплофизические свойства композитов. Армированный ПП поливолоконным армирующим наполнителем с использованием базальтовых волокон и арамидного волокна Армос, позволяет получить композиты с максимальной прочностью при растяжении и минимальной усадкой, а с использованием базальтовых волокон и волокна СВМ – с максимальной теплоустойчивостью. Установлено влияние технологических параметров литья под давлением на эксплуатационные характеристики материалов.

Авторы Артеменко С.Е. и Кадыкова Ю.А. [27; С.11-13] разработали базальтопластики, модифицированные методом гибридизации базальтовых нитей, осуществленной по интеркаляционной технологии путем совмещения в композиции опок (белая глина) с различным соотношением базальтовой нити и фенолформальдегидного олигомера. Прочность при изгибе полученных базальтопластиков значительно превышает (1,6-1,8 раз) прочность традиционных стеклопластиков. В композиции с содержанием 15% опок в 3 раза снижается ее водопоглощение.

Авторы [28; С.1718-1723] получили композиты, содержащие ПП, wollastonit, обработанный силаном, и ПП, модифицированный прививкой малеинового ангидрида, как промотор адгезии. Показано, что увеличение адгезии между наполнителем и полимерной матрицей приводит к увеличению модуля накопления и теплоустойчивости при изгибе композита. Наполнитель не влияет на температуру кристаллизации и степень кристалличности полимерной матрицы.

В работе [29; С.7-9] проведены комплексные исследования модификации ПВХ продуктами маллеинизации низкомолекулярного полибутадиена. Для системы различного состава максимальную эффективность, с точки зрения физико-механики материала, показывает добавка, содержащая около 10% малеиновых групп (МГ). С изменением содержания в материале пластификатора, а также с введением наполнителя эффективное содержание олигомера изменяется в сторону увеличения, однако

оптимальное содержание МГ в составе добавки не изменяется. Исходя из совокупности полученных в рамках работы экспериментальных данных, олигомерные малеинизированные бутадienes могут быть рекомендованы для использования в качестве модификаторов ПВХ-материалов.

Гузев В.В. и др. [30; С.33-36] исследовали влияние наноразмерного карбоната кальция марки "Socal 312V" и низкодисперсного мела на реологические и физико-механические свойства наполненного ПВХ, в зависимости от концентрации наполнителей, наличия пластификатора, температуры переработки композитов, а также установления взаимосвязи определяемых свойств с гетерогенной структурой ПВХ, сохранившейся при переработке через расплав. В результате проведенных исследований показано, что свойства материалов на основе ПВХ и наноразмерного карбоната кальция определяются гетерогенной структурой наполненного ПВХ, сохранившейся в процессе переработки через расплав. Наибольший эффект высокодисперсного карбоната кальция "Socal 312V" проявляется в повышении ударной вязкости по Шарпи.

1.5 Полимерные композиционные материалы наполненные базальтом

В настоящее время существуют различные виды наполнителей для полимеров, и их количество с каждым годом увеличивается, что связано с расширением областей применения полимерных материалов. Кроме того, современные экономические условия требуют получения материалов не только с высоким комплексом характеристик, но и доступных, с достаточно низкой стоимостью. Глинистые минералы, относящиеся к группе слоистых алюмосиликатов, успешно применяются для очистки и осветления нефтяных фракций, благодаря своим адсорбционным свойствам. Позже глины стали применять в качестве катализаторов органических реакций. И совершенно недавно глины стали применяться как наполнители в полимерных материалах. Одними из наполнителей полиолефинов, которым уделено внимание в литературе, являются базальт и вермикулит.

Большие потенциальные возможности улучшения характеристик композиционных материалов заложены в использовании недорогих и эффективных наполнителей, в число которых, безусловно, входят базальт и его производные.

Уникальные свойства базальта делают их одним из самых востребованных материалов. Базальт не горюч и способен выдерживать температуры до 900°C - 1500°C , прочен и устойчив к механическим воздействиям, обладает высокими звуко- и теплоизоляционными свойствами, биологической стойкостью, а также химической нейтральностью – устойчив к влиянию агрессивных кислотных и щелочных сред, не накапливает радиацию. Базальт и вермикулит экологически чистые материалы, они безвредны для человека и животных.

Базальт – это вулканическая порода, обладающая повышенной прочностью и высокой плотностью, а также высокими химическими свойствами, огнестойкостью, прочностью, долговечностью, звуко- и теплоизоляционными свойствами.

Артеменко С.Е., Кадыкова Ю.А. [31; С.229] разработали интеркаляционную технологию, в которой для пропитки базальтовых нитей применяют олигомеры с молекулярной массой 400-600 и более. Макромолекулы стандартных олигомеров из-за большого размера (степень полимеризации >10) не могут интеркалировать (внедряться) в поры неорганических волокон, имеющих небольшую ширину ($<4\text{\AA}$), и поэтому, распределяясь по их поверхности при отверждении, образуют толстые $> 5\text{ мкм}$ полимерные прослойки между нитями. В этом случае происходит неомогенное распределение нитей и их агломерация, что понижает физико-механические свойства сформованных композитов.

В работе [32; С.22-24] приведены результаты испытаний на прочность методом продольного изгиба стекло- и базальтопластиковых стержней, экспонированных в условиях холодного климата в течение двух лет. Показано, что материалы стержней обладают высокой устойчивостью к воздействиям факторов холодного климата.

Дедюкин А.Е. [33; С.62] предлагал модифицированную методику определения несущей способности или максимально допустимых давлений на материал узла трения, где в качестве исходного материала брали политетрафторэтилен Ф-4 и композиции на его основе. Отличие методики состоит в том, что вместо плоского образца, прижимающегося к вращающемуся диску, использовали диск диаметром равным или большим диаметру вращающегося диска. Модифицирующие агенты с размером частиц 10-100 нм (оксид алюминия, шпинель магния и базальтовое волокно) получали по технологиям плазмо-

механического синтеза и термическим окислением соосодержащих веществ при повышенных температурах. Нанодобавки привели к повышению несущей способности в 2 раза и к такому же повышению работоспособности деталей узлов трения.

В работе [34; С.14-17] приведены результаты экспериментальных исследований, свидетельствующие об эффективности использования измельченных, отработавших срок базальтовой ваты и природного базальта, в качестве наполнителя в полиамидную композицию. Установлена зависимость прочностных характеристик композита от вида, содержания и размеров частиц базальтового наполнителя. Установлен механизм структурообразования базальтопластика на основе полиамида.

В работе [35 С.159-161] рассмотрены поверхностные явления на границе раздела фаз волокно-связующее. В качестве армирующего волокна использованы базальтовое и стеклянное волокна, а в качестве связующего – эпоксидная смола

Васильев С.В. [36; С.44] привел результаты исследований по разработке новых полимерных материалов триботехнического назначения для изготовления узлов трения технических средств, эксплуатируемых в условиях холодного климата. Известно, что перспективными материалами для узлов, работающих в условиях трения без смазочного материала, является ПКМ на основе политетрафторэтилена (ПТФЭ), который характеризуется уникальной морозостойкостью и используется в узлах трения наиболее ответственных технических систем. В работе использовали смешение наполнителя с полимером в лопастном смесителе, что позволяет добиться равномерного распределения частиц наполнителя в матрице полимера. Оптимальный комплекс свойств достигается при 5 масс.% содержании базальтового волокна. Установлено, что модификация ПТФЭ базальтовым волокном приводит к повышению деформационно-прочностных и триботехнических характеристик. Износостойкость повышается в 475 раз по сравнению с ненаполненным ПТФЭ, прочность и эластичность остаются на уровне ненаполненного ПТФЭ

В работе [37; С.62-63] представлены способы получения и конструкция слоистого полимерного композиционного материала на основе пенополиуретана и базальтопластика. Один из представленных вариантов предусматривает размещение нагревательных элементов между слоями базальтопластика. Использование базальтовой ткани в качестве наружных слоев, а

пенополиуретан – в качестве теплоизолирующего среднего слоя, позволяет создавать слоистые полимерные композиционные материалы, обладающие комплексом улучшенных свойств, одним из которых является возможность обогащения внутреннего пространства. Показаны результаты экспериментальных исследований и обоснована целесообразность композиции.

В работе [38; С.45-50] приведены сведения о структуре и технологии получения слоистого полиуретана композиционного материала на основе пенополиуретана и базальтопластика. Отработаны режимы отверждения эпоксидного компаунда в составе базальтопластика, состоящего из базальтовой ткани, пропитанной эпоксидной композицией. Изучена возможность использования углеродных нитей в качестве нагревательного элемента с целью создания на его основе электронагревательной строительной панели

Руденко К.Ю., Кейбал Н.А., Бондаренко С.Н., Каблов В.Ф. [39; С.108-115] исследовали влияние армирования волокнистыми наполнителями на адгезионные свойства клеев на основе полихлоропрена. В качестве армирующих материалов изучены 3 вида волокон: полиамидные (размер 1-5 мм), углеродные (размер 2-3 мм) и базальтовые (размер 1-1,5 мм). Технология модификации клеевых составов волокнистыми наполнителями обеспечивает эффект многоуровневого модифицирования клеевого соединения, которое приводит к повышению его когезионных и адгезионных характеристик

В работе [40; С.845-849] композиты (КЗ) с различным содержанием усиливающего базальтового волокна (БВ) изготовляли литьем под давлением смеси полибутиленисукцината (ПБС) и БВ. Исследованы прочность при растяжении и изгибе, ударная вязкость и термическая стабильность КЗ. Прочность при растяжении и изгибе ПБС-матрицы значительно улучшалась с увеличением содержания БВ в КЗ. Получаемые прочностные значения относительно выше, чем у КЗ на основе натуральных волокон и ПП. Теплостойкость при изгибе и температура размягчения по Вика КЗ значительно выше, чем ПБС. Исследования методом сканирующей электронной микроскопии поверхности разрушения КЗ свидетельствуют об образовании связей на границах раздела фаз БВ и ПБС-матрицы. Полагают, что КЗ являются перспективными материалами для замены ПП и КЗ на его основе для производства некоторых товаров ежедневного

пользования, что поможет решить вопрос „белых загрязнений“ в области экологического менеджмента

Егорова О.В. и др. [41; С.57-59] изучали возможность и эффективность применения дисперсных отходов производства в качестве наполнителей для полиэтилена. Полученные данные доказывают целесообразность использования отходов фенопластов и базальтовой ваты для наполнения полиэтилена, что позволяет повысить свойства полиэтилена, снизить стоимость готового изделия и уменьшить экологическую напряженность.

В работе [42; С.1523-1527] разработана технология получения полимерного композиционного материала путем совмещения синтеза олигомера с армированием его базальтовым волокном. Преимуществом разработанной технологии по сравнению с традиционной является улучшение взаимодействия отражающегося на стадии формирования композиции олигомера с базальтовыми нитями, обеспечивающее улучшение физико-химических и механических показателей базальтопластиков

В работе [43; С.2298-2302.] исследовано влияние модифицированных силанами углеродных нанотрубок (УНТ) на стойкость при изгибе и разрушении композитов (КЗ) на основе модифицированных эпоксидной смолой УНТ и базальтовых волокон. ИК-спектроскопию с преобразованием Фурье использовали для анализа изменений поверхности базальтовых волокон при модификации силанами. После разрушения поверхности КЗ исследовали методом сканирующей электронной микроскопии для изучения механизмов разрушения в зависимости от модификации УНТ. Показано, что модуль упругости при изгибе и прочность КЗ с УНТ, обработанными силанами на 10% и 14% больше, чем КЗ с УНТ, обработанными кислотами. Трещиностойкость КЗ на 40% больше при содержании УНТ, обработанных силанами, чем кислотами. Методом сканирующей электронной микроскопии показано, что улучшение прочности при изгибе и разрушении КЗ с УНТ, обработанных силанами, обусловлено увеличением диспергируемости и взаимодействия на границе раздела фаз, модифицированных силанами УНТ и эпоксидной смолы.

Композиты, содержащие полилактид, базальтовое волокно и модификатор ударной вязкости (ПЭО с привитыми звеньями малеинового ангидрида, маленизированный этиленпропилен-диеновый СК и СПЛ этиленакрилата и глицидилметакрилата), получали смешением в экструдере. Показано, что базальтовое

волокно является значительно более эффективным армирующим наполнителем, чем стекловолокно. Ударная прочность композита, содержащего 20% СПП этиленакрилата и глицидилметакрилата, составляла 33,7 кДж/м², что на 71,1% выше ударной прочности полилактида [44; С. 1292-1301].

Межфазную адгезию композитов ПП/базальтовое волокно повышают добавлением блок сополимера, содержащего блоки ПС и полигидроксизилакрилата. Отмечено образование эластичного межфазного слоя, способного релаксировать при ударе. Улучшается также прочность и жесткость композитов. [45; С.39-43]

Мийченко И.П., Бухаров С.В., Станкой М.А., Красножон О.А. [46; С.114-115] исследовали влияние стеклянных и базальтовых волоконистых наполнителей на процессы образования полиимидной матрицы. Установлено, что для обеспечения более высокой термоустойчивости материалов на основе сетчатой полиимидной структуры (сетчатые полигетероарилены), предназначенных для получения трехслойных сотовых панелей звукопоглощающего назначения, целесообразно использовать базальтоволокнистые или более термостойчивые, чем стекло Е, стекловолокнистые наполнители.

В работе [47; С. 597-604] авторы исследовали методом ДСК изотермическую кристаллизацию композитов на основе полилактида (PLA), усиленных углеродными, базальтовыми и стекловолокнами. Морфология изотермически кристаллизующихся композитов наблюдалась с помощью поляризационного оптического микроскопа с нагревательным столиком. Присутствие волокон сильно ускорило скорость кристаллизации в блоке PLA и меняло кристаллическую морфологию PLA от сферолитной к транскристаллизационной. Показано, что развитие транскристаллизации было обусловлено совместимостью границ раздела между волокнами и PLA.

В работе [48; С.57-60] представлены результаты, доказывающие эффективность использования измельченных отработавшей срок базальтовой ваты и природного базальта в качестве наполнителей в полиамидную матрицу (полиамид-6 "Волгамид"-27). Установлена взаимосвязь прочностных характеристик базальтопластика от количества и вида вводимого базальтового наполнителя.

Егорова О.В., Артеменко С.Е., Кадыкова Ю.А. [49; С.38-39] изучали возможность и эффективность применения дисперсного

минерального наполнителя для полиэтилена. Полученные данные доказывают целесообразность введения измельченного базальта, что позволяет увеличить физико-механические свойства полиэтилена, а также повысить его устойчивость к горению.

В работе [50; С.31-33] изучена возможность и эффективность применения дисперсного базальта в качестве наполнителя для эпоксидной смолы. Полученные данные доказывают целесообразность использования базальта для наполнения эпоксидной смолы, что позволяет расширить области применения данного наполнителя для создания полимерных композиционных материалов широкого спектра назначения.

Бурмистр М.В. и др. [51; С.68-73, 151, 160] разработали полимерный композиционный материал конструкционного назначения на основе модифицированного полиамидом резольного фенолоформальдегидного связующего, армированного дискретным волокнистым базальтовым наполнителем, который имеет повышенный комплекс физико-механических, теплофизических и триботехнических характеристик.

В работе [52; С.66-68, 151, 160] проведено исследование по модификации полиамида 6 вторичным полиэтилентерефталатом. Показано, что добавка последнего в исходную смесь в количестве 4-6% позволяет на 20-25% повысить прочностные характеристики полимерного композиционного материала, а введение в нее дополнительно 30% базальтового волокна повышает эти показатели еще на 57%, что гарантирует изделиям из базальтопластика более широкий диапазон экстремальных нагрузок и более продолжительный ресурс работы.

Кадыкова Ю.А. и др. [53; С.7-9] изучали возможность и эффективность применения дисперсного базальта в качестве наполнителя для полиэтилена и эпоксидного компаунда, что позволяет расширить области применения данного наполнителя для создания полимерматричных композиционных материалов широкого спектра назначения.

В работе [54; С.97-100] получены экологически чистые композиционные материалы, содержащие базальтовые волокна и полимолочную кислоту и исследовано влияние обработки растворами силана в воде и в метаноле в течение 15 и 60 мин. базальтовых волокон на механические свойства композиционных материалов. Оптимальные механические свойства материалов

получены при обработке базальтовых волокон водным раствором силана в течение короткого времени.

В работе [55; С.402-412] изучено влияние наночастиц на поведение при разрушении объемного эпоксидного нанокompозита и вязкости разрушения типа I слоистых эпоксидных материалов на основе базальтового волокна. Энергия разрушения объемного эпоксидного нанокompозита повышалась при добавлении акрилового триблоскополимера и практически не зависела от содержания нанопополнителя. Присутствие нанопополнителя в связующем не влияло на вязкость разрушения при расслоении слоистых материалов. Снижение объемного содержания волокна приводило к улучшению энергии межслоевого разрушения. Жесткие волокна ограничивали поле напряжения впереди конца трещины. Увеличение содержания связующего повышало энергию расслоения композита за счет повышения способности матрицы к деформации. Наблюдали распространение межслойной трещины по толщине композита, что связано с разрушением поверхности раздела и растрескиванием связующего.

Мозговой А.В. и др. [56; С.41-46] исследовали особенности рассеяния механической энергии полимерными композитами, армированными углеродными, базальтовыми и стеклянными волокнами. Изучено влияние структуры, природы и направления укладки армирующих волокон на характеристики механических колебаний применительно к конструкции лопастей ветровых турбин.

В работе [57; С.109-123] изучены свойства при низкоскоростных испытаниях на удар гибридных слоистых пластиков, изготовленных из Е-стекловолокна, ткани из базальтового волокна и эпоксидной смолы способом литьевого прессования. Испытания проводили при трех уровнях энергии удара: 5,0, 12,5 и 25,0 Дж. Материалы, подвергнутые воздействию ударной нагрузки, затем исследовали методом квазистатического четырехточечного изгиба. Проводили мониторинг методом акустической эмиссии во время испытаний на изгиб для получения информации о механизме дальнейшего разрушения. Показано, что гибридные слоистые пластики интеркалированной структуры обладают более высокой способностью к поглощению энергии удара и более высокой стойкостью к разрушению, чем ламинаты на основе стекловолокна. Наиболее эффективной конструкцией ламината является симмет-

ричная сэндвичевая конфигурация (ткань из Е-стекловолокна между двумя слоями ткани из базальтового волокна).

Васильев С.В. и др. [58; С.216] изучали физико-механические, трибологические и термодинамические свойства ПТФЭ, наполненного базальтовыми волокнами. Показано, что активированные механическим способом базальтовые волокна являются эффективными наполнителями ПТФЭ, позволяющими получить материалы триботехнического назначения, характеризующиеся стабильными и низкими значениями интенсивности изнашивания при сохранении деформационно-прочностных показателей.

В работе [59; С.216] изучалась возможность использования в качестве наполнителя взамен стеклохолста базальтовой ткани. Физико-механические свойства разработанных материалов доказывают перспективность замены стекловолокнистого наполнителя на базальтовый, т.е. повышается ударная вязкость, разрушающее напряжение при изгибе и твердость по Бринеллю.

Кадыкова Ю.А. и др. [60; С.97-99] изучали возможность и эффективность применения дисперсного базальта в качестве наполнителя для эпоксидного компаунда. Установлено повышение физико-химических и механических свойств композиций, наполненных базальтом, что позволяет расширить области применения данного наполнителя для создания полимерматричных композиционных материалов широкого спектра использования.

Рассмотрены перспективы применения армирующих волокон в промышленности стройматериалов. В качестве армирующих волокон используют фибру из щелочестойких стеклянных волокон, базальтовую и полимерные фибры. Наиболее высокопрочной является стальная фибра, от нее по физико-механическим показателям значительно отстаёт группа полимерных фибр, однако коррозионная устойчивость и относительная дешевизна определяют их привлекательность для промышленного применения. По механическим свойствам приближаются к металлической фибре сверхвысокомодульные полиамидные волокна, однако высокая стоимость ограничивает их применение. Основываясь на результатах анализа, отмечено, что материалы на основе фиброволокна являются одним из перспективных строительных материалов XXI века. [61; С.238-241]

Исследованы механические свойства композитов на основе полиизтилена высокой плотности (ПЭВП) и базальта после экспонирования in vitro условий. Базальтовое волокно использовали

в качестве альтернативы углеродным волокнам и Е-стекловолокну для применения в материалах медицинского назначения. Определены механические свойства композитов до и после старения в *in vitro* условиях. Показано, что композиты ПЭВП/базальт имеют более высокие механические свойства по сравнению с композитами ПЭВП/Е-стекловолокну и более низкие свойства по сравнению с ПЭВП, армированным углеродными волокнами. Проведен анализ текстуры и морфологии поверхности композитов до и после экспонирования *in vitro*. Показано отсутствие биоактивности композитов ПЭВП/базальт. [62; С.1007-1015]

Приведены результаты испытаний образцов различных типов полимеркомпозитной арматуры при растяжении, установлены характер их разрушения, зависимость прочности и модуля упругости от диаметра стержней. Полученные результаты сопоставлены с расчетными значениями прочности при растяжении для стальной арматуры. На основании полученных результатов сделаны выводы о сопоставимости расчетных значений прочности при растяжении полимеркомпозитной арматуры с высокопрочной стальной классов А-V и А-VI при значительно большем модуле упругости у последней [63; С.40-47]

В работе [64; С. 540-549] проведены сравнительные исследования механических свойств нанокompозитов полипропилен/глина, не армированных (ППГ) и армированных (ППГ-Б) рубленым базальтовым волокном. Содержание наноглины составляло 1-5%. Определены предел прочности при растяжении, предел вынужденной эластичности, модуль Юнга и ударная вязкость при низкой, комнатной и высокой температурах. ППГ и ППГ-Б, по сравнению с ненаполненным полипропиленом, имели более высокие значения предела вынужденной эластичности и модуля Юнга и более низкую прочность при растяжении. Добавление базальтового волокна улучшало модуль Юнга ППГ. Модуль Юнга и предел вынужденной эластичности ППГ и ППГ-Б были высокими при низкой температуре (-196°C) и снижались при повышении температуры ($25-120^{\circ}\text{C}$).

В работе [65; С.91-94] разработан полиамид 6, модифицированный на стадии синтеза дисперсным базальтом. Проведена оценка влияния дисперсного базальта на физико-механические свойства полимера. Показано, что введение наполнителя в количестве 1-5% оказывает неоднозначное влияние на физико-

механические свойства полиамида 6. Наибольшее положительное влияние модификатора проявляется при его содержании 1%.

Получены эпоксидные композиты (ЭКМ), усиленные рубленым базальтовым волокном (БВ) с использованием разных систем отверждения для исследования их термических характеристик. Два разных отвердителя для эпоксидной смолы на основе бисфенола F, эпоксидноаминный и эпоксидноангидридный, использованы для изучения взаимодействия между связующими и БВ посредством термических и физических свойств. С помощью оценки температуры стеклования и термического разложения обеих систем установлено, что тип отверждающей системы, а также усиление БВ имеют большое значение в установлении термических свойств ЭКМ. Оценены механические свойства при растяжении и гибкости ЭКМ для дальнейшего понимания влияния отверждающих агентов на взаимодействие с базальтовым волокном. [66; С.1311-1316]

В работе [67; С.53-56, 249, 264] проведены исследования по модификации термопластов на основе смеси полиамида 6 и вторичного полиэтилентерефталата, армированной базальтовым волокном. Установлено, что аппретирование базальтового волокна (аминоэтоксик) (бутоксик) титанатами разного строения позволяет в 1,2 раза повысить прочностные свойства базальтопластиков и обеспечивает долговечность изделий из этих композитов, расширяет диапазон нагрузок и температур эксплуатации

Исследовано влияние соотношения компонентов на прочность при растяжении, ударную прочность и свойства при изгибе армированных базальтовым волокном смесей полиамида 6 и полипропилена. Композиты получены смешением в двухшнековом экструдере и переработаны литьем под давлением в образцы для проведения испытаний [68; С.509-514]

В работе [69; С.223-224] сорбционным методом изучены диффузионные свойства композитов, состоящих из эпоксидной матрицы и различных наполнителей: силиката, микрослоды, базальтового микропластинчатого наполнителя, а также силиката и микрослоды, модифицированных 3-аминопропилтриакоксиланом. Содержание наполнителей варьировалось в пределах от 0 до 30% с шагом 5%. Максимальное водопоглощение образцов достигалось через 6 суток после изготовления. Применение наполнителя даже в небольших количествах (5%) приводило к уменьшению сорбционных свойств композитов.

Изучены свойства при растяжении и изгибе слоистых материалов на основе тканевого материала из базальтовых волокон и эпоксидной смолы, модифицированной смещением с микро-наночастицами турмалина (ТМ). Материалы получены вакуумным трансферным формованием. Определено влияние концентрации ТМ (0,5-2,0%) на свойства композитов. Показано, что введение ТМ приводит к значительному повышению прочности и модуля упругости при растяжении и изгибе композитов: эпоксидная смола/базальтовое волокно. При оптимальном содержании ТМ (1,0%), обработанного ПАВ, повышение прочности при растяжении и изгибе составило 16%, а модуль упругости при растяжении и изгибе увеличился на 27,4 и 153,3% соответственно по сравнению с аналогичным композитом, не содержащим ТМ. Рассмотрен механизм действия ТМ как агента, повышающего механические свойства композитов. [70; С. 611-617]

В работе [71; С.204-220] изучено влияние гибридации базальтовым волокном на квазистатические механические свойства и поведение при низкоскоростном ударе падающим грузом (5-25 Дж) эпоксидных углепластиков. Используются материалы с двумя последовательными укладками слоев (сэндвичеобразные и интеркалированные). Определены свойства материалов после воздействия ударных нагрузок, используя квазистатические испытания на четырехточечный изгиб, испытания на изгиб и межслоевой сдвиг, а также неразрушающие методы: метод акустической эмиссии и ультразвуковой контроль с использованием фазированных решеток. Показано, что гибридные материалы с чередующимся расположением ткани из базальтовых волокон и углепластика имели более высокую способность поглощать энергию удара и повышенную устойчивость к повреждению по сравнению с углепластиковыми. Гибридные материалы сэндвичеобразной конфигурации (семь слоев углепластика в центре ламината и три слоя базальтовой ткани с каждой стороны композита) обладали самыми высокими свойствами при изгибе.

В работе [72; С.65-70] изучены смеси полипропилена и полиамида, армированные базальтовым волокном, модифицированным обработкой (алкокси) (акрилатацилокси) титанатами или титаноксанатами. Показано, что модифицирование наполнителя позволяет существенно повысить долговечность смесей и применять их в условиях воздействия механических нагрузок и температур в широком диапазоне. Максимальная концентрация

модификатора составляет 0,75-1,00%. Использование тетра(акрилатацилокси) титанатов позволяет повысить механические свойства композитов почти в два раза. Нагревание со сжатием и формованием со спеканием были приоткрыты композиты политетрафторэтилена (PTFE), наполненные расширенным графитом (EG), поли(п-оксидбензоилом) (POB) и базальтовым волокном (BF). Трибологические свойства композитов PTFE изучали с помощью тестов pin-on-disk (испытания на трение и износ) в сухих условиях и при смазке морской водой. Установлено, что введение EG и POB улучшало прочность композитов, а добавление BF приводило к большой емкости по нагрузке. [73; С.2523-2531]

Проведены исследования по использованию в качестве аппрета базальтового волокна [(алкокси) (акрилатокси) титанокси] боратов различной структуры и с различным содержанием акрилатоксигрупп. Показано, что использование указанных аппретов целесообразно с целью достижения значительного увеличения физико-механических свойств базальтопластиков на основе полипропилена. Наибольших значений физико-механических свойств базальтопластиков удалось достичь при нанесении на волокно аппретов рассматриваемого ряда в пределах 0,75-1,00% и повысить механические свойства композитов примерно в два раза при использовании трис [ди (бутокси) (акрилатокси) титанокси] бора. Дальнейшее увеличение содержания аппрета на базальтовых волокнах нецелесообразно, поскольку приводит к снижению физико-механических свойств композитов. [74; С. 57-61, 168, 186]

При разработке полимерных композиционных материалов основное значение приобретает изучение поверхностных явлений на границе раздела фаз: дисперсный наполнитель-полимер. К ним относятся явления смачивания, адсорбции, адгезии, релаксационные процессы в тонких слоях на границе раздела фаз; явления, наблюдаемые при синтезе полимеров в присутствии высокодисперсных минеральных наполнителей адгезионные свойства композиционных материалов существенно меняются. Введение малого количества наполнителя (до 10%) приводит к увеличению адгезионной прочности. В соединениях базальтовое волокно — наполненное базальтом термопласты адгезионная прочность возрастает в 3,5-4 раза по сравнению с адгезионной

прочностью исходных полимеров. Дальнейшее увеличение количества наполнителя приводит к постепенному снижению прочности сцепления. Но для рабочей концентрации (30%), она выше, чем у исходных материалов [75; С.12-16]

Плиты, полученные пултрюзией базальтопластика, подвергали термической обработке при температурах 135° и 300° в течение 4 часов, а затем выдерживали в дистиллированной воде и концентрированном растворе щелочи (рН 13,5) при температурах 20°, 40° и 60° в течение 6 месяцев. Термическое старение при температуре 300° приводило к образованию множества пустот и снижению плотности сшивания эпоксидной матрицы из-за термического разложения. Последующее выдерживание в щелочном растворе способствовало дополнительному растрескиванию и гидролизу полимерной матрицы. В процессе термической обработки при температуре 135° происходило доотверждение полимерной матрицы и снижение адгезии между волокном и эпоксидной смолой. Модель двухстадийной диффузии воды хорошо описывала процесс водопоглощения базальтопластика до и после термического старения. Определен коэффициент диффузии в двух направлениях, параллельном и перпендикулярном волокнам, теоретическим и экспериментальным методами. Наличие трещин, пустот и нарушение адгезии волокна к полимерной матрице привело к повышению коэффициента диффузии, снижению энергии диффузии и потере массы (при высокой температуре в щелочном растворе). [76; С. 216-224;]

Авторы [77; С. 507-515] исследовали разрушения при ударе и после удара полученных вакуумной инфузией гибридных слоистых композитов на основе базальтовых волокон в комбинации с льянными волокнами, волокнами конопли и стекловолокном. В работе [78; С. 576-586] представлена дополнительная информация об использовании базальтопластиков, приклеенных эпоксидной смолой, в качестве альтернативного материала для внешнего усиления уплотненного бетона взамен угле- или стеклопластиков. Бетонные цилиндры полностью или частично "обертывали" листовым композитом на основе непрерывных базальтовых волокон, а затем проводили испытание на сжатие. Полученные экспериментальные результаты показали возможность снижения хрупкости бетонного изделия, значительное увеличение сопротивления после максимального нагружения и осевой деформации бетона.

В работе [79; С.268-275] изучены композиты, состоящие из трехмерной базальтовой ткани и полиимида, синтезированного на основе 4,4'-метилендиамин, диэтилового эфира 3,3',4,4'-оксидфталевой кислоты и монометилового эфира цис-5-норборнен-эндо-2,3-дикарбоновой кислоты. Предложены оптимальные условия синтеза полиимида. Композиты получены вакуумной пропиткой при температуре 70° в течение 1 часа тканого наполнителя полиимидной смолой с последующим удалением растворителя и преимидизацией. Отверждение материала проведено в форме. Показано образование иглообразных пустот в пряже. Объемное содержание пустот составило 4,27%. Композит, отвержденный при температуре 320°С в течение 24 часов, имел температуру разложения 440°С и температуру потери 5% массы 577°С. Изучение механических свойств композитов в направлении основы тканого наполнителя показало, что композит имеет прочность и модуль упругости при растяжении 436 МПа и 22,7 ГПа соответственно, прочность при изгибе 673 МПа и модуль упругости при изгибе 27,1 ГПа.

В работе [80; С.23] проведено исследование касательного напряжения на поверхности раздела фаз композиционного материала на основе полипропиленовой матрицы, армированного базальтовым волокном, с использованием двух различных методов. Методики основаны на непосредственном измерении разделения фаз композиционного материала и на основе моделей, служащих для расчета макромеханических свойств композиционного материала.

Показано хорошее соответствие данных, полученных по этим методикам. Одним из способов обеспечения надежной работы узлов трения технологического, горнодобывающего оборудования и техники в условиях Севера является использование полимерных материалов на основе полимеров, характеризующихся повышенной морозостойкостью. Исследовано влияние волокнистых материалов различной природы на структуру и свойства полимеров. Политетрафторэтилен наполнен углеродным волокном. Сверхвысокомолекулярный полиэтилен-базальтовым волокном. Проведены исследования физико-механических, триботехнических свойств полимер композиционных материалов и структурные исследования поверхностей трения. На основании проведенных исследований показано, что использование волокнистых материалов в качестве наполнителей ПТФЭ и СВМПЭ

способствует повышению деформационно-прочностных показателей, значительное увеличение износостойкости при сохранении стабильных и низких значений коэффициента трения с высокой несущей способностью [81; С.143-146]

В работе [82; С. 59-61] установлены закономерности изнашивания композиционных материалов на основе ПТФЭ, модифицированного базальтовыми наполнителями. Показано, что базальтовые волокна в процессе трения локализируются на поверхностях трения, предохраняя материал от изнашивания.

Авторы [83; С.85-92] изучали трибологические свойства композитов на основе политетрафторэтилена (ПТФЭ), углеродного (УВ) или базальтового (БВ) волокна в условиях трения скольжения по поверхности субстрата из нержавеющей стали при смазывании водой. Показано, что УВ хорошо, а БВ плохо связаны с ПТФЭ. Композиты ПТФЭ/БВ имели максимальное водопоглощение, что приводило к пластификации ПТФЭ-матрицы и снижению межфазной адгезии волоконно-матрица, в результате чего композит ПТФЭ/БВ имел максимальную скорость износа. Композит ПТФЭ/УВ с хорошей межфазной адгезией волоконно-матрица имел высокую стойкость к интрузии воды и самую низкую скорость износа.

Бредихин П.А. и др. [84; С.78-79] исследовали возможность модификации композиционных материалов на основе полиэтилена и дисперсного базальта с целью повышения степени наполнения полиэтилена базальтом, а также с целью повышения комплекса физико-химических и механических свойств материалов.

В работе [85; С.494] изучены композиты поливинилиденфторид (ПВДФ) / полиметилметакрилат (ПММА) / базальтовое волокно (БВ). Показано, что волокнистый наполнитель хорошо диспергирован в полимерной матрице ПВДФ/ПММА и образует сетчатую структуру за счет контакта волокон друг с другом. Максимальная прочность при растяжении и изгибе композитов составляла 62 и 102 МПа соответственно. Механические свойства композитов снижались, когда содержание БВ превышало 20%. В находящемся в композите ПВДФ сосуществовали α - и β -фазы. По мере повышения содержания БВ степень кристалличности композита повышалась, достигала максимума при содержании волокнистого наполнителя 20%, а затем снижалась при дальнейшем увеличении его содержания. Температура плавления ПВДФ в композите оставалась без изменения. Теплостойкость смеси

ПВДФ/ПММА повышалась с 133,0° до 146,1° при введении БВ. Композиты ПВДФ/ПММА/БВ, по сравнению с ненаполненной полимерной смесью ПВДФ/ПММА, имели более высокие значения модуля накопления.

В работе [86; С.231; 87; С.11-13] представлены результаты изучения увеличения адгезионных и теплозащитных свойств покрытий на основе полихлоропрена за счет введения измельченных волокон: полиамидных (1-3 мм), углеродных (2-3 мм), базальтовых (5-10 мкм) и асбестовых (2-3 мм). Показана эффективность создания гибридных базальто-стекло-ПЭ-пластиков на основе волокнистых материалов из сверхвысокомолекулярного полиэтилена.

Патент [88] Кадыковой Ю.А., Егоровой О.В., Бредихина П.А. относится к полиэтиленовой композиции, предназначенной для получения труднотгорючих конструкционных материалов общетехнического и инженерно-технического назначения. Композиция содержит полиэтилен высокой плотности и наполнитель с размерами частиц 0,145-0,315 мм и в количестве 30-50 ч. на 100 ч. полиэтилена. При этом наполнитель представляет собой смесь измельченного базальта и измельченной базальтовой ваты. Полученные композиции обладают повышенными выходами коксового остатка при 600°, теплостойкостью по Вика, температурой начала деструкции, ударной вязкостью, прочностью при изгибе, а также высокой потерей массы при горении.

В работе [89; С.261-270] исследованы механические свойства, кристаллизация и плавление, морфология, кристал-литическая структура и термостойкость биоразлагаемых композитов, состоящих из полибутиленсукцината (ПБС) с разным содержанием базальтового волокна (БВ), изготовленных в двухшнековом экструдере с последующим литьем под давлением. Отмечается повышение ударной вязкости и предела прочности при растяжении при введении БВ. Процессы кристаллизации и плавления остаются неизменными, показывая минимальное нуклеирующее действие БВ и их роль в препятствии подвижности молекул ПБС. Повышается термостойкость композитов с введением БВ. Установлено, что плотность нуклеации повышается, а размеры сферолитов снижаются.

Полученные пултрузией [90; С.421-430] однонаправленные пластины из армированного базальтовым волокном подвергали температурной обработке при 135° и 300° в течение 4 часов, а затем

выдерживали в дистиллированной воде или концентрированном растворе щелочи (имитация поровой воды в бетоне, pH 12,6-13,0) в течение 3 месяцев. Изучали влияние обработки на свойства при растяжении и межслоевую прочность при сдвиге BFRP пластин. Термический обжиг оказал незначительное влияние на механические свойства при растяжении и сдвиге пластин, но привел к доотверждению и окислению полимерной матрицы. Обработка при повышенных температурах ускорила разложение BFRP пластин в дистиллированной воде или растворе щелочи при температуре в диапазоне 20-60°. После выдерживания в растворе щелочи при температуре 60°, прочность при растяжении образцов BFRP, которые не подвергались термическому старению, снижалась на 43,2%, а для образцов, предварительно обработанных при температуре 135° и 300°, снижение прочности при растяжении составило 62,3% и 74,1%, соответственно.

Охлопкова А.А. и др. [91; С.56-59] исследовали деформационно-прочностные и триботехнические свойства базальтопластов, изготовленных на основе политетрафторэтилена и базальтовых волокон, в зависимости от концентрации волокон и режимов их активации. Установлено, что для активации базальтовых волокон эффективно использовать высокоскоростную планетарную мельницу.

В работе [92; С.84-87] доказана возможность модификации полиамида 6 на стадии синтеза минеральными наполнителями для направленного регулирования его структуры и свойств. Изучено влияние содержания модифицирующих добавок – тетрагидрата калия и дисперсного базальта на технологические и физико-механические свойства полимеризационно-наполненного полиамида 6. Разработанный полиамид 6, модифицированный исследуемыми минеральными наполнителями, обладает свойствами промышленных аналогов, что свидетельствует о его конкурентоспособности на отечественном рынке полимеров и композитов.

Слоистые композиты на основе эпоксидной смолы AG80 и базальтового волокна изготавливали в автоклаве и обрабатывали γ -облучением ^{60}Co дозой до 2,0 МГр. Проведением физического и химического анализа обнаружены индуцированные облучением разрыв и окисление полимерных цепей эпоксидной смолы AG80. Экспериментально показано, что прочность при разрыве и изгибе облученных композитов стабильна. При дозе облучения 0-1,5 МГр

прочность при сдвиге на границе раздела фаз увеличивается [93; С.47-52].

Авторы в работе [94; С.100-157] изучали влияние поверхностной функциональности многостенных углеродных нанотрубок (MWCNT) на механические свойства (напряжение при межслоевом сдвиге, вязкость разрушения, энергию разрушения, ударную прочность) композитных материалов, содержащих базальтовые волокна в качестве армирующего наполнителя. Показано, что химическая обработка приводит к изменению поверхностных характеристик MWCNT и механических свойств на границе раздела фаз эпоксидных композитов, содержащих MWCNT и базальтовые волокна. Эпоксидные композиты, содержащие обработанные кислотой MWCNT и базальтовые волокна, имели повышенные механические свойства по сравнению с эпоксидными композитами, в состав которых входили базальтовые волокна и обработанные и не обработанные щелочью MWCNT. Повышение свойств обусловлено улучшенным диспергированием нанонаполнителя и повышением адгезии на границе раздела фаз MWCNT-эпоксидная смола.

Исследовано [95; С.162-173] влияние гибридации базальтового волокна на допуск к разрушению углерод/эпоксидных ламинатов, подверженных лазерному шоковому воздействию. Взаимодействие гибридных образцов с двумя последовательными стэкирования (в виде сэндвичей и интеркалирования) было проанализировано при разной интенсивности лазера. Остаточные пост-шоковые свойства конфигураций были протестированы на квазистатический трехточечный изгиб с помощью акустической эмиссии. Установлено, что сэндвичевая конфигурация имеет самый лучший допуск к разрушению среди гибридов с 5% снижением прочности на изгиб по сравнению с 15% в случае углеродных ламинатов.

В работе [96; С.43] установлено, что причиной низкого уровня прочностных характеристик полиэтиленовых композитов, содержащих в качестве наполнителя рубленые армирующие волокна различных типов (углеродное и базальтовое), является низкий уровень адгезии на границе раздела. Для изменения поверхностных характеристик волокон была разработана методика наращивания углеродных нановолокон на их поверхности. Введение в полиэтилен исходных и модифицированных волокон позволило на 10-20% повысить прочность материала при пределе

текутести и в 2-4 раза модуль упругости. Использование приема модификации поверхности позволило сохранить деформационные характеристики материала на достаточном уровне.

Пономарева Г.П. и др. [97; С.351] разработали многослойную конструкцию, состоящую из среднего пенополиуретанового (ППУ) слоя и наружных слоев из базальтопластика (БП) (базальтовая ткань (БТ), пропитанная эпоксистым компаундом (ЭК), обладающая улучшенными прочностными характеристиками, которые во многом зависят от свойств БП, получение которого возможно несколькими способами. При выборе методики получения БП, исследовался режим отверждения ЭК в БП в зависимости от температуры, времени отверждения. Структурирование ЭК в БТ осуществлялось при $t=20^\circ$, с последующим повышением температуры, для этого в первом случае образцы помещались в термокамеру, во втором нагревались под воздействием тепловой энергии электрического поля. При этом оптимальное отверждение ЭК в БТ до 93-94% достигается при $t=700^\circ$ в течение 2-3 ч. Степень отверждения 93% по электротехнологии достигается в три раза быстрее, чем в термокамере.

1.6 Новые аспекты использования вермикулита как наполнителя композитов

Возможность создания термoplastичных композиционных материалов (КМ) на основе полиолефинов (ПО) с улучшенными свойствами (физикомеханическими, физико-химическими, теплотехническими, электрофизическими, магнитными, оптическими и др.) определяется в большей мере введением наполнителей, которые могут служить искусственными зародышами кристаллизации.

Одним из наполнителей полиолефинов, которому уделено внимание в литературе, является вермикулит.

В работе [98; С.109] исследованы структуры полимерных композиционных материалов на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена, наполненного соединениями природного происхождения, подвергнутыми механической активации. В качестве наполнителей использовались слоистые силикаты: бентонит, вермикулит и каолинит. Наполнители прошли механоактивацию на планетарной мельнице АГО-2 (Новосибирск) в течение 2 мин. Введение наполнителя приводило к изменению кристалличности и межплоскостных расстояний кристаллической решетки. Установлено, что минералы по-разному действуют на структурные параметры: бентонит снижает кристалличность композита, а каолинит нет.

Изучено влияние четвертичных аммониевых соединений как агентов сочетания на свойства нанокompозитов на основе вермикулита и линейного полиэтилена низкой плотности, немодифицированного и модифицированного прививкой малеинового ангидрида. Цетилпропилдиметиламмонийхлорид является самым эффективным агентом эксfolиации вермикулита. Добавление нанонаполнителя приводит к снижению кислородопроницаемости полиэтилена на 18%, но не улучшает его влагонепроницаемость [99; С.3695-3700].

Нанокompозиты (НКЗ) на основе поли-п-диоксана (ПДН) и органовермикулита (ОВК) эксfolиированной структуры получают при ультразвуковых воздействиях *in situ* полимеризацией п-диоксана с интеркаляцией в ОВК. Структура НКЗ исследована методами дифракции рентгеновских лучей и просвечивающей электронной микроскопии. Исследования методами ДСК и оптических микроскопии в поляризованном свете показывают, что эксfolиированные пластины ОВК выполняют роль матрицы при росте сферолитов. Зафиксирована повышенная термостабильность НКЗ по сравнению с чистым ПДН. Методом динамических механических анализов показано, что нанопластины ОВК затормаживают движение сегментов ПДН, и как следствие увеличиваются модуль упругости при хранении и модуль потерь. Сделан вывод, что при добавлении пластин ОВК к ПДН получают НКЗ с повышенными прочностью при растяжении и жесткостью [100; С.993-1000].

В работе [101; С.3236-3244] авторы изучали синтез и свойства полимерных нанокompозитов (НК), состоящих из диглицидилового простого эфира бисфенола А и неорганических, а также органически модифицированных наноразмерных глиняных наполнителей (НП), например, вермикулита и монтмориллонита. С помощью широкоугольной дифракции рентгеновских лучей подтверждены интеркаляция и эксfolиация НП в отвержденной эпоксидной смоле. Сканирующим электронным и атомным силовым микроскопом определяли природу дисперсии НП, размер агломератов и адгезию между полимером и НП. Наблюдали заметное улучшение прочности и модуля упругости при растяжении и изгибе, тогда как термоокислительная стойкость НК, установленная ТГА, показала только незначительное улучшение.

Синтезировали четвертичные аммониевые соли с третичными аминогруппами и использовали для модифицирования глины,

которую затем применяли в качестве каталитически активных модификаторов полиуретанов. Дисперсии полиолов с вермикулитом, модифицированным катализатором, получали ультразвуковым диспергированием и использовали в синтезе полиуретана в отсутствие растворителя. Показана хорошая интеркаляция и эксфолиация глины в полиуретановых эластомерах. Установлено, что локальная дисперсия пластинчатых частиц глины зависит от модификатора. На основе результатов исследований сделан вывод, что добавление модифицированной глины в полиуретановые эластомеры лишь незначительно влияет на фазовое разделение жестких и мягких сегментов полимера. Изучение термомеханических и барьерных свойств нанокомпозитов показало повышение модуля упругости при растяжении на 390% при 25° и снижение на 40% проницаемости по CO₂ при содержании модифицированного вермикулита 5,3% [102; С. 5060-5068].

В работе [103; С.1257-1267] изучены нанокомпозиты, полученные компаундированием в расплаве поли-L-молочной кислоты и вермикулита, модифицированного интеркалированием органического катиона (олеил-бис (2-гидроксиэтил) метиламмоний), прививкой силана (глицидоксипропил-триметоксисилан) и комбинацией прививки силана и интеркалирования алкиламмониевого катиона. Определено влияние способа модифицирования вермикулита и его концентрации на наноструктуру и термические свойства нанокомпозитов. Установлено влияние условий компаундирования в расплаве на молекулярный вес полимерной матрицы. Определены структура модифицированной глины, морфология, термические свойства и огнестойкость нанокомпозитов. Показано, что при переработке экструзией молекулярный вес ненаполненного полимера не изменяется, а ненаполненного полимера уменьшается. Эксфолиация органоимодифицированного вермикулита происходила при его содержании 2%. В случае использования нанонаполнителя, модифицированного комбинированным способом, эксфолиация наблюдалась при его более высоком содержании. Нанокомпозиты, по сравнению с ненаполненной поли-L-молочной кислотой, имели более низкие значения температур стеклования и кристаллизации. Энтальпия кристаллизации нанокомпозитов повышалась с увеличением содержания органоимодифицированного вермикулита. Присутствие нанонаполнителя не влияло на степень кристалличности полимера, но приводило к изменению размеров кристаллов. Наполнение поли-L-молочной кислоты органо-

модифицированным вермикулитом способствовало повышению термостойкости и огнестойкости поли-L-молочной кислоты.

Изучена возможность использовать вермикулит в качестве глинистого минерального нанонаполнителя полиэтилена. Использовали вермикулит двух типов разного гранулометрического состава, обработанный в планетарной шаровой мельнице и в струйной мельнице. Нанокомпозиты, содержащие полиэтилен и вермикулит (3,5% и 7,0%) получали смешением компонентов в расплаве. Нанонаполнитель и нанокомпозиты характеризовали методом порошковой рентгеновской дифракции, определением распределения частиц по размерам и измерением удельной поверхности. Поверхностные характеристики нанокомпозитов получали методом атомно-силовой микроскопии. Распределение цепей полиэтилена вблизи вермикулита исследовали проведением молекулярного моделирования. Установлено влияние нанокомпозита на рост бактерий [104; С.110-116].

Нанокомпозиты вермикулит (ВР)/ПС получены путем диспергирования органоимодифицированного ВР (ОМВР) в ПС, используя *in situ* полимеризацию (соотношение ОМВР/ПС – 1/99; 3/97; 5/95 и 7/93). Процесс формирования морфологии нанокомпозитов включал 3 стадии: интеркаляция при высоком содержании наполнителя, промежуточное состояние от интеркаляции до эксфолиации и эксфолиация при низком содержании наполнителя. По сравнению с чистым ПС нанокомпозиты, наполненные ВР имели значительное улучшение термостабильности и динамически механических свойств. Нанокомпозиты, наполненные 1 и 7% ОМВР показали более заметные влияния ВР на свойства. Доказано, что двойная органоимодификация повышала свойства нанокомпозитов [105; С.74-81].

Органофильный вермикулит был приготовлен по реакции ионного обмена между вермикулитом и цетилтриметиламмоний бромидом и затем использовался в качестве наполнителя при получении гелевых композитных электролитов, содержащих полиметилметакрилат и ионную жидкость при комнатной температуре 1-бутил-3-метилимидазолий гексафосфат. Морфология поверхности и структурная природа композитного электролита проанализированы методами СЭМ и Фурье-ИКС, соответственно. Методом рентгеновской дифракции доказано, что органофильный вермикулит снижает кристалличность полимера и формирует композит интеркалированный полимер/слоистый силикат. С другой

стороны, дисперсия органофильного вермикулита улучшила термические свойства полимерного электролита [106; С.108-113].

В работе [107; С.691-698] изучено влияние концентрации наполнителей (вермикулит, перлит) и плотности пеноматериала на звукопоглощающие и теплоизоляционные свойства, а также эластичность по отскоку вспененных полиуретановых композитов.

Показано, что введение наполнителей приводит к сдвигу пика звукопоглощения в сторону более низких частот и значительному повышению теплоизоляционных свойств и эластичности по отскоку. Вспененный композит, содержащий 5% частиц вермикулита диаметром 0,71-2,00 мм и имеющий плотность 50 кг/м³, имел коэффициент звукопоглощения 0,87 при частоте 1000 Гц, теплопроводность 0,054 Вт/(м·К) и эластичность по отскоку 40%.

В работе [108; С.28-31] изложены результаты исследования влияния вермикулита, модифицированного алкилдиметилбензил-аммонийхлоридом на триботехнические характеристики политетрафторэтилена. Изучено воздействие поверхностной модификации вермикулита на надмолекулярную структуру и морфологию поверхности трения композитов.

Абсорбирующие звук композитные плиты с увеличенными устойчивостью к пробою и защитой при ударе содержат пенополиуретан, ткани с сетчатым переплетением и пористыми наполнителями. Исследовано влияние содержания наполнителей (вермикулит и перлит) и сеток на поглощение звука, устойчивость к пробою и амортизирующие свойства. Показано, что сетка улучшает низкочастотные коэффициенты, а также увеличивает сопротивление пробою, соответственно, в 2 раза и в 1,5 раза. Пик абсорбции смещается в сторону низких частот с увеличением содержания наполнителя и размера отверстий сетки.

Изготавливаемые композитные вспененные плиты могут поглощать 90% энергии удара при компаундировании с 10% вермикулита как наполнителя и 45% ткани с сетчатым переплетением, которая оказывает амортизирующую защиту [109; С.2046-2055].

В работе [110; С.35-38] осуществлен синтез полиди-бутилового метилфенилсилоксана из полидибутилоксида. Показано количественное вхождение олова в состав полимерной цепи. Разработаны композиции на основе полистирола, в которых в качестве наполнителя использован вермикулит, а в качестве модификаторов — полиоловофенилсилоксан, полифенилсилоксан, оксид олова.

ГЛАВА II. ХАРАКТЕРИСТИКА И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ВЫСОКОНАПОЛНЕННЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНА

2.1. Характеристика исходных веществ и материалов Полиэтилен высокой плотности (ПЭВП)

ПЭВП — это высокомолекулярный продукт полимеризации этилена ($\text{CH}_2=\text{CH}_2$)- n , термопластичный полимер, плотностью 940-944 кгс/м³ и температурой плавления 125-135°C. Он обладает ценным комплексом свойств, высокой прочностью, стойкостью к действию агрессивных сред и радиации, исключительными диэлектрическими свойствами, он работоспособен в широком интервале температур (-50 — +70°C) [111; С.465].

В работе использовался полиэтилен высокой плотности.

Таблица 2.1
Технические характеристики полиэтилена трубного Р-У 342

Показатель	Метод испытаний	Единица измерения	Значение
ПТР	ASTM D 1238	г/10 мин	0,32
Плотность	ASTM D 792	г/см ³	0,942
Прочность при разрыве	ASTM D 638	МПа	21
Прочность при растяжении	ASTM D 638	МПа	21
Относительное удлинение при разрыве	ASTM D 638	%	750
Модуль упругости	ASTM D 790	МПа	590
Ударная вязкость образца с надрезом по Изоду	ASTM D 256, 23°C	кгс см/см	N.B.
Температура размягчения по Вика	ASTM D 1525	°C	122
Твердость по Шору	ASTM D 2240	D-шкала	62
Температура плавления, °C	ASTM D 1525	°C	125-135
Температура хрупкости, °C	ASTM D 1525	°C	-70

Полиэтилен трубный Р-У 342

Производитель: Шуртанский ГХК, Узбекистан

Тип: полиэтилен низкого давления

Характеристика: стойкость к термоокислительному старению
Применение: базовая марка для напорных труб (ПЭ 63 sdr)
Добавки: нет

Полиэтилен низкой плотности (ПЭНП)

В качестве полимерной матрицы был использован также ПЭНП.
Свойства исходного ПЭНП приведены в таблице 2.2.

Таблица 2.2

Свойства ПЭНП, F-0120

Показатель	Метод испытаний	Единица измерения	Значение
ПТР	ASTM D 1238	г/10 мин	0,70-1,50
Плотность	ASTM D 792	г/см ³	0,9180 - 0,9220
Прочность при разрыве	ASTM D 638	МПа	MD/TD 25/28
Прочность при растяжении	ASTM D 638	МПа	MD/TD 9/10
Относительное удлинение при разрыве	ASTM D 638	%	MD/TD 650/800
Модуль упругости	ASTM D 790	МПа	600
Ударная вязкость образца с надрезом по Изоду	ASTM D 256, 23°C	кГс см/см	N.B.
Температура размягчения по Вика	ASTM D 1525	°C	84
Твердость по Шору	ASTM D 2240	D-шкала	62
Температура плавления, °C	ASTM D 1525	°C	105-108
Температура хрупкости, °C	ASTM D 1525	°C	-100

Базальтовое волокно

В данной работе использовался базальт Асмансайского месторождения в Джизакской области, который имеет состав, приведенный ниже в таблице 2.3. Разработка базальтовой породы Асмансайского месторождения в Джизакской области позволит полностью удовлетворить потребности республики в минеральных волокнах, а также экспортировать их за рубеж [112; С.29].

Таблица 2.3

Химический состав базальта Асмансайского месторождения

Компонент	Содержание, % масс.
Оксид кремния SiO ₂	47,0
Оксид магния, MgO	16,3
Оксид алюминия Al ₂ O ₃	11,2
Оксид железа Fe ₂ O ₃	10,3
Оксид кальция, CaO	8,94
Оксид натрия, Na ₂ O	1,53
Оксид калия, K ₂ O	0,33
Оксид железа FeO	0,16
Оксид титана TiO ₂	0,57
Оксид марганца MnO	0,19
Оксид серы, SO ₃	менее 0,05
Прочие примеси породы	2,04

В качестве наполнителя использовались базальтовая вата и базальтовое волокно. Базальтовое волокно – относительно сыпучая дисперсно-волокнистая масса с длиной волокон от 3 до 15 мм, диаметром от 150 до 500 мкм, прочностью на разрыв от 200 до 350 МПа, удельной поверхностью от 28 до 280 см²/г.

Вермикулит

В качестве нанонаполнителя в работе использовался вермикулит – минерал из группы гидрослюд, имеющих слоистую структуру. Представляет собой крупные пластинчатые кристаллы золотисто-жёлтого или бурого цвета. При нагревании из пластинок образуются червеобразные столбики или нити золотистого или серебристого цвета с поперечным делением на тончайшие чешуйки (вспученный вермикулит). Обогащенные массы вермикулита свободно плавают на поверхности воды.

Химический состав отвечает приблизительной формуле (Mg⁺², Fe⁺², Fe⁺³)₃ [(Al,Si)₄O₁₀]·(OH)₂·4H₂O. Однако вермикулит редко отвечает общей формуле и обычно содержит примеси.

У нас в республике вермикулит, пока, не нашел широкого применения. Это объясняется тем, что до последнего времени не была достаточно изучена сырьевая база. Исследования последних лет показали, что Узбекистан обладает большими запасами этого минерала, и они расположены в Тебинбулаке, около Нукуса в 16 км

к северу – западу населенного поселка Каратау. Общее количество запасов вермикулитов Тебинбулакского месторождения составляет 1332620 тонн.

Таблица 2.4

Химический состав вермикулита

Компонент	Содержание, % масс.
Оксид кремния SiO ₂	38-49
Оксид магния, MgO	20-23,5
Оксид алюминия Al ₂ O ₃	12-17,5
Оксид железа Fe ₂ O ₃	5,4-9,3
Оксид кальция, CaO	0,7-1,5
Оксид натрия, Na ₂ O	0,8
Оксид калия, K ₂ O	5,2-7,9
Оксид железа FeO	1,2
Оксид титана TiO ₂	1,5
Оксид марганца MnO	0,1-0,3
Оксид хрома, Cr ₂ O ₃	0,5
Оксид серы, SO ₃	0,2
H ₂ O	5,2-11,5
Прочие примеси породы	2,04

Главными потребителями изделий из вспученного вермикулита являются тепловые центры, стекольные, фарфоровые, цементные заводы, сельское хозяйство, лакокрасочные производства, строительные организации. Освоение первого в Узбекистане месторождения вермикулита открывает новые перспективы развития отрасли и возможности их использования в различных отраслях промышленности [113; С. 63-65].

Волластонит

В качестве нанонаполнителя в работе использовались также волластонит-минерал из класса силикатов, природный силикат кальция с химической формулой Ca₃(Si₂O₇). Цвет волластонита белый с сероватым или буроватым оттенком. Минерал отличается химической чистотой, содержит незначительное количество примесей в виде оксидов марганца, железа и титана. В состав волластонита входят оксид кальция (CaO) – 48,3%, диоксид кремния (SiO₂) – 51,7 %.

Модификаторы

1)Тетраэтоксисилан

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

2)Тетраэтиламмоний стеарат

Для увеличения адгезии между наполнителем и полимерной матрицей в ряде случаев использовался тетраэтиламмоний стеарат. Модификатор получали встряхиванием водного раствора, содержащего бромид тетраэтиламмония и стеарат натрия с молярным соотношением 1:1. Образующийся дисперсный раствор отфильтровывали с помощью водяного насоса, промыли дистиллированной водой и сушили при температуре 40°C в течение 2 часов в сушильном шкафу.

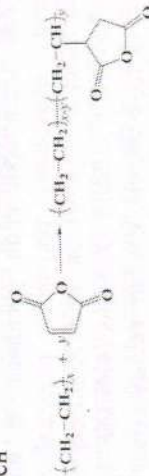
3) Маленовый ангидрид



C₄H₂O₃ (ГОСТ-5854-78), ч.д.а., бесцветные ромбические кристаллы, M_r=98,06 г/моль, перегонялся под вакуумом при T_{кип}=84,0 °C/14 мм рт.ст., T_{пл}=60 °C, $\rho^{60}=1,3140$ г/см³.

4) Низкомолекулярный маленизированный полиэтилен

В работе использовался низкомолекулярный маленизированный полиэтилен



2.1.Схема. Формула звена маленизированного полиэтилена. Низкомолекулярный маленизированный полиэтилен представляет собой вязкую жидкость (1,9 Па·с при температуре 323К) с кислотным числом 65 мг (гидроксида калия)/г.

Остаточное содержание маленового ангидрида в низкомолекулярном маленизированном полиэтилене составляет около 0,3 мас. %.

Таблица 2.5

Рецептура получаемых композиций на основе полиэтилена

Состав компо-зиции	Количество добавок в составе композиций (мас.%)				
	ВК	БТ	ВТ	ПЭМА	ТЭАС
ПЭНП	80/20; 70/30; 60/40;	80/20; 70/30; 60/40;	80/20; 70/30; 60/40;	5	0,5; 1,0; 1,5; 2,0
ПЭВП	80/20; 70/30; 60/40;	80/20; 70/30; 60/40;	80/20; 70/30; 60/40;	5	0,5; 1,0; 1,5; 2,0

2.2. Методы испытаний и измерений

Определение показателя текучести расплава

Показателем текучести расплава термопластов является скорость течения (индекс расплава). Его определяют, как массу вещества в граммах, проходящую через стандартное сопло в течение 10 минут при определенной температуре и нагрузке. Величина ПТР представляет собой одну точку на кривой течения. Этот показатель является единственной стандартизованной реологической характеристикой расплава. В настоящее время данный метод измерения текучести расплава упоминается в большом количестве источников: статей, диссертаций и пособий [114; С.18-22; 115; С.560]. Количественным ориентиром для производителей труб обычно служит указываемый в сертификатах показатель текучести расплава (ПТР), который служит оценкой вязкости расплава при выбранной температуре и средней молекулярной массе.

Показатель текучести расплава полиэтилена и композиций на его основе определяют на капиллярном вискозиметре постоянных напряжений сдвига типа ИИРТ-М по ГОСТ [116; С.12] при следующих условиях:

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

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

Нагрузка 2,16; 5; 7,7 кг

Время прогрева материала – 5 мин.

Показатель текучести расплава рассчитывается по формуле:

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

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

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

Определение прочности образцов при деформации на изгиб

Определение прочности композитов при изгибе осуществлялось в соответствии с ГОСТ [117; С.15] методом двухопорного изгиба. Испытаниям подвергались образцы в форме брусков 55,5 x 6 x 4 мм при межопорном расстоянии в 40 мм. Предел прочности при изгибе рассчитывали по уравнению: $\sigma_n = 1,5 (Pa)/(bc^2)$,

где σ_n – предел прочности при изгибе (разрушающее напряжение); a – межопорное расстояние; b , c – ширина и толщина образца, соответственно, P – величина прилагаемой нагрузки. Значения прочности при изгибе определялись как среднее из десяти экспериментов, проведенных для каждого образца.

Определение ударной вязкости образцов по Шарпи

В данной работе ударную вязкость по Шарпи (УВШ) определяли в соответствии с ГОСТ [118; С.27]. Ударную вязкость по Шарпи рассчитывали по уравнению: $a_n = A_n/(ab)$,

где a_n – ударная вязкость по Шарпи; A_n – затрачиваемая энергия удара на разрушение образца без надреза; a , b – ширина и толщина в середине образца. Значения ударной вязкости по Шарпи определяли, как среднее из десяти экспериментов, проведенных для каждого образца.

Определение прочностных показателей композиций

полиэтилена при низких температурах

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

Определение прочностных характеристик композиционных материалов при разрыве

Напряжение и относительное удлинение образца, соответствующее его разрыву, определяли по ГОСТ 14236-81 [119; С.16, 120; С.20]. Указанные параметры определяли на разрывной машине при скорости деформирования, равной 50 мм/мин, образца в форме лопатки с геометрическими параметрами 50 x 6 x 4 мм. Разрывную прочность образцов (σ_p) определяли в соответствии с уравнением:

$\sigma_p = P/(a \cdot b)$, где P – нагрузка; a , b – толщина и ширина образца в самой узкой части, мм

Разрывное удлинение (ϵ_p) определяли, отмечая начальную длину образца (L_0) и увеличение длины образца в момент его разрушения (ΔL) в соответствии с уравнением $\epsilon_p = (\Delta L/L_0)100\%$.

Реологические исследования и определение энергии активации вязкого течения

Кривые течения получали на вискозиметре ИИРТ-М. Как известно, для неньютоновских жидкостей выполняется закон Оствальда – Вейля, связывающий сдвиговое напряжение (τ) со скоростью развития сдвиговой деформации ($\dot{\gamma}$): $\tau = \eta \dot{\gamma}$, где η – вязкость; p – показатель степени.

После логарифмирования закона Оствальда – Вейля получаем зависимость: $\ln \tau = \ln \eta + p \ln \dot{\gamma}$, 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 p .

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

Величины сдвигового напряжения и скорости сдвига рассчитывают непосредственно по результатам эксперимента. Сдвиговое напряжение рассчитывают по уравнению: $\tau = Fr/(2SkL)$, где Sk – площадь рабочей камеры ($Sk = 0,715 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2$); L , r – длина и радиус капилляра ($L = 8 \text{ мм}$; $r = 1,045 \text{ мм}$); F – прилагаемая сила при продавливании.

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

Энергию активации вязкого течения определяют из уравнения Эйринга для вязкости: $\eta = A \exp(E/RT)$,

где A – предэкспоненциальный множитель; E – энергия активации вязкого течения; R – универсальная газовая постоянная (8,134 Дж/мол К); T – температура.

Логарифмируя уравнение Эйринга, получим: $\ln \eta = \ln A + E/RT$.

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

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

Определение теплостойкости образцов по Вика

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

Определение коэффициента линейного термического

расширения (КЛТР) композиционных материалов

Коэффициент теплового расширения является свойством материала, свидетельствующий о том, в какой степени материал расширяется при нагревании. Главным методом, используемым для определения теплового расширения, является dilatометрия. Истинный КЛТР определяется по наклону касательной к кривой относительного изменения длины образца от температуры. Величиной истинного КЛТР обычно пользуются в том случае, если требуется знание коэффициента расширения при данной температуре. Средним КЛТР в заданном интервале температур называется отношение длины образца к заданному интервалу изменения температуры. В данной работе для определения КЛТР изготовлены образцы в виде брусков с длиной 50 мм, шириной 6 мм и высотой 4 мм. При dilatометрических измерениях коэффициент теплового расширения α определяется по формуле:

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

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

Изготовление армированных тканями композиций методом прессования

Изготовление армированных композиций проводили на лабораторном прессе при температуре 180°C. Прессование композитов происходило в течение 5 минут при давлении 40

кгс/см², 5 минут при давлении 80 кгс/см², 5 минут при давлении 120 кгс/см², 5 минут при давлении 150 кгс/см². После этого композиционный материал охлаждался в ванне с холодной водой в течение 10 минут. После прессования получили армированные тканью композиты с толщиной около 0,8-1,5 мм. Подготовка образцов к испытаниям проведена с помощью специального ножа и образцы получены в виде лопаток.

Дифференциальная сканирующая калориметрия

Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) представляет собой метод, используемый для исследования реакции полимеров при нагревании. Метод ДСК может быть использован для изучения плавления кристаллического полимера или стеклования. ДСК установка состоит из измерительной камеры и компьютера. Две чашки нагреваются в измерительной камере. Первая чашка содержит исследуемый материал, а вторая, как правило, пустая и используется в качестве эталона. Компьютер используется для контроля температуры и регулирует скорость, при которой температура чашек изменяется. Типичная скорость нагрева составляет около 10° С/мин. В настоящей работе был использован прибор ДСК марки Netzsch Simultaneous Analyzer STA 409 PG (Германия), с термпарой К-типа (Low RG Silver) и алюминиевыми тиглями. Все измерения были проведены в инертной азотной атмосфере со скоростью потока азота 50 мл/мин. Температурный диапазон измерений составлял 25-370°С, скорость нагрева равнялась 5К/мин. Количество образца на одно измерение 5-10 мг. Измерительная система калибровалась стандартным набором веществ KNO₃, In, Bi, Sn, Zn.

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

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

Рентгенофазовый анализ (РФА)

Рентгенофазовый анализ – метод количественного и качественного определения фазового состава кристаллических образцов, основанный на изучении дифракции рентгеновских лучей. Разные фазы дают отличающиеся друг от друга дифракционные картины, зафиксированные фотометодом или дифрактометрически. Дифракционная картина полифазного образца представляет собой сумму дифракционных картин отдельных фаз [121; С.19-23]. При

качественном РФА наполнителей и композиций по положению дифракционного пика рассчитывают углы θ , определяют межплоскостное расстояние d и сравнивают его с известными значениями для индивидуальных фаз по уравнению Вульфа-Брегга:

$$2d \sin \theta = \lambda n,$$

где d – базальное расстояние, нм; λ – длина волны рентгеновского излучения, нм.

Идентификацию образцов проводили на основе дифрактограмм, которые снимались на аппарате XRD-6100 (Shimadzu, Japan), управляемом компьютером. Применяли CuK α -излучение (β -фильтр, Ni, 1.54178 режим тока и напряжения трубки 30 mA, 30 kV) и постоянную скорость вращения детектора 4 град/мин с шагом 0,02 град. ($\omega/2\theta$ -сцепление), а угол сканирования изменялся от 4 до 80°.

Исследование строения композиционных материалов методом ИК-спектроскопии

ИК-спектроскопия – раздел спектроскопии, включающий получение, исследование и применение спектров излучения, поглощения и отражения в инфракрасной области спектра. ИК-спектры (прибор SHIMADZU IRAFFINITY, Япония) снимались с пленок образцов композитов толщиной около 10 мкм.

Определение огнестойкости, потери массы и скорости распространения пламени

Наиболее широко распространенными стандартами по характеристикам горючести (Fire Behaviour) являются стандарты категорий UL94 (научно-исследовательских лабораторий страховых компаний) для пластика. Эти категории определяют способность материала к гашению пламени после воспламенения. Может быть присвоено несколько категорий на основе скорости горения, времени гашения, стойкости к образованию капель и в зависимости от того, горючи или негорючи образующиеся капли.

Каждому испытуемому материалу может быть присвоено несколько категорий в зависимости от цвета и/или толщины. При конкретном выборе материала для применения категория UL должна определяться по самой тонкой стенке пластиковой детали. Категория UL всегда должна указываться вместе с толщиной, простое указание категории UL без толщины недостаточно.

Краткое описание классификационных категорий стандарта UL94:

HB – медленное горение горизонтального образца. Скорость горения менее 76 мм/мин при толщине менее 3 мм. Скорость горения менее 38 мм/мин при толщине более 3 мм.

V-0 – горение вертикального образца прекращается в пределах 10 с; образование капелль не допускается.

V-1 – горение вертикального образца прекращается в пределах 30 с; образование капелль не допускается.

V-2 – горение вертикального образца прекращается в пределах 30 с; допускаются капли горящих частиц.

5V – горение вертикального образца прекращается в пределах 60 с после пяти воздействий пламенем с длительностью каждого воздействия на испытуемый образец по 5 с.

5VB – образцы в виде широких пластин могут прогорать насквозь с образованием отверстий.

5VA – образцы в виде широких пластин не должны прогорать насквозь (т.е. не образовывать отверстия) – это самая жесткая категория UL.

Категория UL94HB – если воспламеняемость является требованием по безопасности, то применение материалов категории HB обычно не допускается. В общем случае, материалы категории HB не рекомендуются для применения в электротехнике, за исключением механических и/или декоративных изделий. Иногда возникает неправильное понимание: неогнестойкие материалы (или материалы, которые не упоминаются как огнестойкие) автоматически не соответствуют требованиям к категории HB. Категория UL94HB, хотя и наименее жесткая, является категорией воспламеняемости и должна проверяться посредством испытаний.

Кроме UL94 в зарубежной практике применяют также стандарт DIN 4102 – классификацию воспламеняемости строительных материалов немецкого института стандартов.

- A1 – на 100% невоспламеняемые (= nichtbrennbar)
- A2 – невоспламеняемость ~ 98% (= nichtbrennbar)
- B1 – трудновоспламеняемые (schwer entflammbar)
- B2 – обычная воспламеняемость, напр. древесина (flammbar)
- B3 – легковоспламеняемые (leichtentflammbar)

В отечественной практике группа горючести материала определяется по методике ГОСТ 30244-94 «Материалы строитель-

ные, методы испытания на горючесть», соответствующему международному стандарту ISO 1182-80 с присвоением групп горючести от Г1 «Слабо горючие материалы» до Г4 «Сильно горючие материалы».

Помимо воспламеняемости, для описания материалов с точки зрения пожарной безопасности измеряются также следующие параметры:

Кислородный индекс термопластов – кислородный индекс материала – это минимальный % содержания кислорода в воздухе, при котором возможно горение материала.

Воспламеняемость термопластов – испытания на воспламеняемость термопластов проводятся по методике ГОСТ 30402-96 «Материалы строительные, методы испытания на воспламеняемость», соответствующей международному стандарту ISO 5657-86 с присвоением групп воспламеняемости от В1 «Трудно воспламеняемые материалы» до В3 «Легко воспламеняемые материалы». Согласно данной методике измеряется критическая поверхностная плотность теплового потока (КПТП) – минимальное значение поверхностной плотности теплового потока (ЛПТП) при котором происходит устойчивое горение образца.

Дымообразующая способность термопластов.

Дымообразующая способность термопластов характеризуется коэффициентом дымообразования – показателем оптической плотности дыма, образующегося при горении материала. Данный коэффициент измеряется по методике ГОСТ 12.1.044 с присвоением групп от Д1 «Малая дымообразующая способность» до Д3 «Высокая дымообразующая способность».

Токсичность продуктов горения термопластов. Группа токсичности продуктов горения определяется по ГОСТ 12.1.044 с присвоением групп от Т1 «Малоопасные материалы» до Т4 «Чрезвычайно опасные».

ГЛАВА III. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СВОЙСТВ ВЫСОКОНАПОЛНЕННЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНА

3.1. Реологические свойства композитов

При выборе оптимальных условий переработки наполненных полимеров имеют важное значение реологические свойства расплавов. Показатель текучести расплавов существенно зависит от концентрации наполнителя и формы его частиц.

В работе изучалось изменение реологических характеристик композиции ПЭНП при введении наполнителей.

На примере ПЭНП в таблице 3.1 показано изменение ПТР при 190°C для композиций, содержащих вермикулит, базальт и волластонит с концентрацией 20; 30 и 40 мас. %.

Таблица 3.1
Изменение показателя текучести расплава композиций на
основе ПЭНП и наполнителей при температуре 190°C (2,16кг) в
зависимости от ее состава.

Состав композиции	Размер частиц, мкм	Количество нанодобавок в составе композиций (мас.%)			
		100	80/20	70/30	60/40
ПЭНП		1,5	-	-	-
ПЭНП/ВК	1		1,5	1,6	1,8
	3		2,0	2,0	2,5
	5		2,5	2,5	3,0
ПЭНП/БТ	1		1,6	1,6	1,8
	3		2,3	2,3	3,0
	5		2,6	2,6	3,2
ПЭНП/ВТ	1		1,5	1,6	2,0
	3		2,0	2,0	2,4
	5		2,6	2,6	3,0

Показатель текучести расплава определяет условия переработки композитных материалов, в частности температуру расплава и давление формирования. Их изучение позволяет выбрать соответствующий метод и режим переработки. Как показывают результаты исследований, значения показателя текучести расплава с увеличением содержания наполнителей до 30мас. % и размере частиц 1 мкм изменяется незначительно, а при

концентрации 40 мас. % показатель текучести расплава композитов повышается. При этом ПТР компаундов не зависит от вида наполнителя. ПТР расплава ПЭНП, содержащего 30 мас. %, наполнителя, лишь немного повышается по сравнению с исходным полимером. Поэтому оптимальной степенью наполнения ПЭНП наполнителями следует считать 30 мас. % и размер частиц 1 мкм.

Как известно, малеинизированные олигомеры и силоксаны широко применяются для модификации полимеров с целью получения материалов с заданным комплексом технологических и эксплуатационных характеристик. Для увеличения адгезии между матрицей и наполнителем обычно прибегают к использованию модификаторов. В качестве таковых часто применяют четвертичные аммониевые соли и низкомолекулярный малеинизированный полиэтилен (ПЭМА) [122; С.90; 123; С.66; 124; С.462; 125; С.3-5, 126; С.560, 127; С.152].

В таблице 3.2 показано изменение ПТР на примере композиций ПЭНП с наполнителем при введении малеинизированного полиэтилена (ПЭМА) и модификатора тетраэтиламмония стеарата (ТЭАС) в концентрациях 0,5 до 2,0 мас. %. Как видно из полученных данных, введение ПЭМА и 1,0 мас. % ТЭАС в большей степени влияет на снижение ПТР композиций.

Таблица 3.2
Изменение показателя текучести расплава композиций на
основе ПЭНП при температуре 190°C в зависимости от
концентрации модификатора (размер частиц ≤1 мкм).

Состав композиции	Количество модификатора в составе композиций на масс.ч наполнителя (мас.%) ТЭАС				
	0	0,5	1,0	1,5	2,0
ПЭНП/ВК	1,6	1,3	1,0	1,0	1,0
ПЭНП/ПЭМА/ВК	0,8	0,6	0,5	0,5	0,5
ПЭНП/БТ	1,6	1,5	1,2	1,2	1,2
ПЭНП/ПЭМА/БТ	1,0	0,8	0,5	0,5	0,5
ПЭНП/ВТ	1,6	1,2	1,0	1,0	1,1
ПЭНП/ПЭМА/ВТ	1,0	0,6	0,5	0,5	1,2

В настоящее время ПЭ класса 100, являясь одним из основных материалов для изготовления трубопроводов различного назначения, занимает одно из ведущих мест среди термопластов по

разнообразно получаемых на его основе материалов. ПЭ 100 обладает хорошими технологическими свойствами. Считается, что несмотря на высокую вязкость расплава, наличие в расплаве более низкомолекулярной фракции играет роль смазки и облегчает экструзию полимера.

В таблице 3.3 показано, что введение наполнителя содержанием 30 мас. % позволяет повысить ПТР композитов на основе ПЭВП.

Таблица 3.3

Изменение показателя текучести расплава композиций на основе ПЭВП и наполнителей при температуре 190°C в зависимости от ее состава.

Состав композиций	Размер частиц, мкм	Количество нанодобавок в составе композиций (мас.%)			
		100	80/20	70/30	60/40
ПЭВП		0,32	-	-	-
ПЭВП/ВК	1	-	0,33	0,4	0,6
	3		0,5	0,7	0,8
	5		0,55	0,8	0,9
ПЭВП/БТ	1	-	0,4	0,5	0,8
	3		0,5	0,7	0,8
	5		0,6	0,75	0,9
ПЭВП/ВТ	1	-	0,33	0,4	0,5
	3		0,5	0,6	0,7
	5		0,6	0,7	0,8

Интересно отметить, что при температуре 190°C с введением наполнителей ПТР сначала значительно не повышается, а потом, при 30 мас. %, повышается ПТР композитов, а при концентрации 40 мас. % показатель текучести расплава композитов резко повышается. При этом ПТР компаундов не зависит от вида наполнителя. ПТР расплава ПЭВП, содержащего 30 мас. % наполнителя, можно считать оптимальной степенью наполнения.

Из таблицы 3.4 видно, что при получении композиций с ТЭАС и ПЭМА на основе ПЭВП позволяет снизить ПТР. При введении ТЭАС (1,0 мас. %) в ПЭВП наблюдается снижение значений ПТР (с 0,4 до 0,3 г/10 мин).

Этот эффект также обнаружен при введении ТЭАС и ПЭМА в композиции ПЭВП/ПЭМА/ВТ (с 0,35 до 0,2 г/10 мин).

Таблица 3.4

Изменение показателя текучести расплава композиций на основе ПЭВП при температуре 190°C в зависимости от концентрации модификатора (размер частиц ≤ 1 мкм)

Состав композиций	Количество модификатора в составе композиций на мас.ч наполнителя (мас.%)				
	ТЭАС				
	0	0,5	1,0	1,5	2,0
ПЭВП/ВК	0,4	0,35	0,3	0,3	0,3
ПЭВП/ПЭМА/ВК	0,35	0,3	0,2	0,2	0,2
ПЭВП/БТ	0,5	0,4	0,3	0,3	0,3
ПЭВП/ПЭМА/БТ	0,4	0,3	0,2	0,2	0,2
ПЭВП/ВТ	0,4	0,35	0,3	0,3	0,3
ПЭВП/ПЭМА/ВТ	0,35	0,3	0,2	0,2	0,2

Показано, что наибольшее снижение ПТР при $T=190^\circ\text{C}$ происходит в композициях ПЭВП при введении ПЭМА с модификатором ТЭАС 1,0 мас.%. ПТР расплава ПЭВП, содержащего 1,0 мас.% модификатора можно считать оптимальной концентрацией.

Проведенные исследования реологических свойств композиций на основе полиэтилена при введении добавок позволяют сделать следующие выводы:

1) введение 30% мас. количества наполнителей снижает показатели ПТР композиции по сравнению с исходным ПЭВП;

2) введение модификатора ТЭАС в количестве 1,0 мас. % приводит к снижению текучести и увеличению вязкости в изученном диапазоне температур;

3) изучение реологических свойств композиций на основе ПЭВП и ПЭВП с добавками способствует нахождению оптимальных условий переработки разработанных нанокмппозитов.

3.2. Физико-механические свойства композиционных материалов на основе полиэтилена и нанодобавок

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

В настоящее время нанонаполнители привлекают большой интерес исследователей для применения композиционных материалов на их основе в разных областях промышленности и техники. Нанодобавки вводятся в больших количествах по сравнению с традиционными наполнителями. [129; С.62-65, 130; С.66-69]

В работе изучали влияние на свойства ПЭВП дисперсного вермикулита, базальта и wollastonita, которые вводились в больших количествах от 20 до 40 мас. %. Проводилось сравнение свойств при введении в ПЭВП 30 мас. % мелом – такое количество, как сказано в литературном обзоре, обычно вводят в трубные марки полиэтилена.

В таблице 3.5 представлены сравнительные данные всех изученных композиций модифицированного ПЭВП при введении наполнителей. Как видно из таблицы, композиции с ПЭВП/ПЭМА/ТЭАС/БТ имеют большую ударную вязкость и прочность при разрыве по сравнению с композициями, содержащими ПЭВП/ПЭМА/ТЭАС/ВК и ПЭВП/ПЭМА/ТЭАС/ВТ.

В таблице 3.5. показано, что изменение ударной вязкости проходит через максимум при содержании 1,0 мас. % модификатора ТЭАС (от 50 до 71 кДж/м²).

При добавлении модификатора ТЭАС обнаружено, что небольшая его концентрация в 1,0 мас. % повышает ударную вязкость ПЭВП с наполнителями по сравнению с композициями без модификатора. При добавлении в маленизированный ПЭВП модификатора ТЭАС ударная вязкость возрастает, что особенно заметно при содержании модификатора ТЭАС 1,0 мас.% и 30 мас.% вермикулита и базальта. При этом ударная вязкость имеет максимальное значение и повышается от 50 – для исходного ПЭВП, до 60 и 68 кДж/м² – для композиции ПЭВП/ТЭАС/ВК и ПЭВП/ПЭМА/ТЭАС/ВК, а также до 62 и 71 кДж/м² – для композиции ПЭВП/ТЭАС/БТ и ПЭВП/ПЭМА/ТЭАС/БТ.

Введением наполнителя в ПЭВП модификатора ТЭАС повышают ударную вязкость композиционных материалов от 50 до 62 кДж/м², а с компатибилизатором ПЭМА – от 50 до 71 кДж/м².

Модификаторы играют значительную роль в повышении свойств композитов на их основе. Возможно, это происходит благодаря их межафазному взаимодействию с матрицей полимера.

Таблица 3.5
Сравнительные данные композиций ПЭВП с наполнителями

Композиции	Ударная вязкость, мДж/м ²	Σ мПа	σ разрыва, мПа	Удли- нение, %	Усадка, %
	ГОСТ 4647- 80	ГОСТ 4648- 80	ГОСТ 14236- 81	ГОСТ 14236- 81	ГОСТ 18599- 21
ПЭВП	50	24	21	750	3
ПЭВП/ВК	46	35	33	174	2,7
ПЭВП/ТЭАС/ВК	60	36	36	170	2,8
ПЭВП/ПЭМА/ТЭАС/ВК	68	38	48	155	2,2
ПЭВП/БТ	47	37	38	178	2,6
ПЭВП/ТЭАС/БТ	62	38	42	164	2,8
ПЭВП/ПЭМА/ТЭАС/БТ	71	40	53	156	2,3
ПЭВП/ВТ	48	36	34	176	2,8
ПЭВП/ТЭАС/ВТ	61	37	38	163	2,0
ПЭВП/ПЭМА/ТЭАС/ВТ	69	39	48	140	2,2
ПЭВП/Мел	13,5	33	36	172	2,6

примечание: в композиции концентрации модификатора ТЭАС 1,0 мас. % на мас. ч. наполнителя

При добавлении модификаторов наблюдается эффект повышения прочности при разрыве композитов.

Из полученных данных видно, что модификаторы влияют на увеличение физико-механических характеристик композиционных материалов, наполненных наночастицами. Чем больше удельная поверхность, тем, возможно, достигается лучшая диспергируемость наночастиц в матрице полимера, хотя может наблюдаться и некоторая их агломерация. Максимальная прочность при разрыве наблюдается в композиции ПЭВП/ПЭМА/ТЭАС/БТ.

Как видно из полученных зависимостей (таб.3.5), наибольшее значение прочности при разрыве (74МПа) композиций на основе ПЭВП достигается при степени наполнения модификатора 1,0 мас.% ТЭАС и 30 мас.% базальтом.

Прочность при изгибе композитов, наполненных наполнителями, возрастает в зависимости от концентрации модификаторов, однако увеличение происходит в меньшей степени, чем показатели ударной вязкости и прочности при разрыве. Таким образом, с точки зрения физико-механических свойств

оптимальными характеристиками обладают композиции ПЭВП при введении модификаторов в концентрации 1,0 мас. %.

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

В случае прочности при изгибе интересно отметить, что при введении в полимер наполнителей 30 мас. % с модификаторами, все значения характеристик сопоставимы со значениями прочности при изгибе композитов без модификатора. Установлено, что введение 1,0 мас. % ТЭАС приводит к максимуму прочности при изгибе композитов на основе малеинизированного ПЭВП.

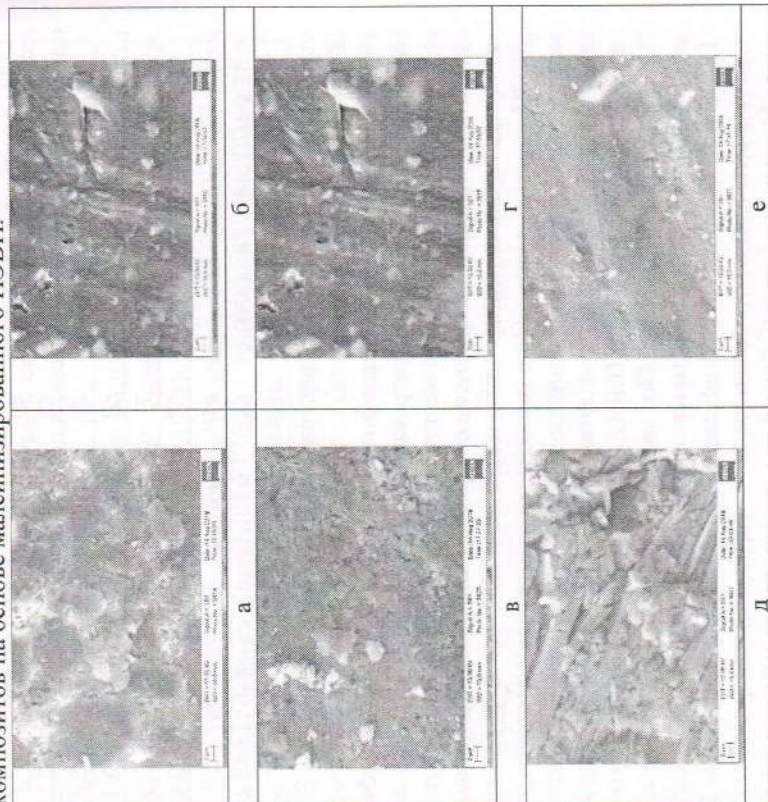


Рис. 3.1 СЭМ снимок дисперсного вермикулита (а), композита ПЭВП/ПЭМА/ТЭАС/ВК (б), дисперсного базальта (в), композита ПЭВП/ПЭМА/ТЭАС/БТ (г), дисперсного wollastonite (д), композита ПЭВП/ПЭМА /ТЭАС/ВТ (е)

На рис.3.1 представлен снимок нанокompозита, на котором видно достаточно равномерное распределение наполнителей в матрице полиэтилена. На рисунке 3.1 видны частицы наполнителя размером от 100 до 200 нм, расположенные равномерно в матрице полиэтилена, что говорит о наноразмерной природе данного композита.

Для выяснения взаимодействия на границе ПЭВП, а также за счет чего происходит улучшение свойств, были измерены ИК спектры образцов ПКМ. (рис 3.2). На ИК-спектре ПКМ в областях 2850-1470 cm^{-1} имеются полосы поглощения, подтверждающие наличие $-\text{CH}_2-$ групп. ИК-спектр содержит полосы поглощения соответствующие $-\text{CH}-$ группам в области 2987 cm^{-1} , и полосы поглощения в области 2892 cm^{-1} , соответствующие $=\text{CH}_2-$ группам. Полосы поглощения соответствуют CH_2- группам в области 1457 cm^{-1} . Полосы поглощения в областях 2000 и 2800 cm^{-1} подтверждают наличие $-\text{NH}$ групп. Наличие групп $\text{Si}-\text{O}-$ в области 1000-1100 cm^{-1} подтверждает интенсивная полоса, $-\text{O}-\text{O}-$ группы - в областях 880-870 cm^{-1} .

Кроме того, на ИК-спектроскопии в областях 400-700 cm^{-1} появляются узкие малоинтенсивные полосы, содержащие связи галогенодержашего соединения.

В частности, полюсу 35953 cm^{-1} можно отнести к валентным колебаниям гидроксильных групп на поверхности.

Таким образом, можно предположить, что образующиеся на поверхности наполнителей полярные кислородсодержащие фрагменты могут участвовать в адсорбционном взаимодействии с полиэтиленовой матрицей, что и может приводить к улучшению некоторых свойств нанокompозитов на основе ПЭВП. Так как тетраэтиламмоний стеарат и полиэтилен не имеют поглощения в ИК области выше 3100 cm^{-1} , то полосы в этой области, фиксируемые в ИК спектрах композитов, относятся к поглощению гидроксильных групп слоистых нанонаполнителей.

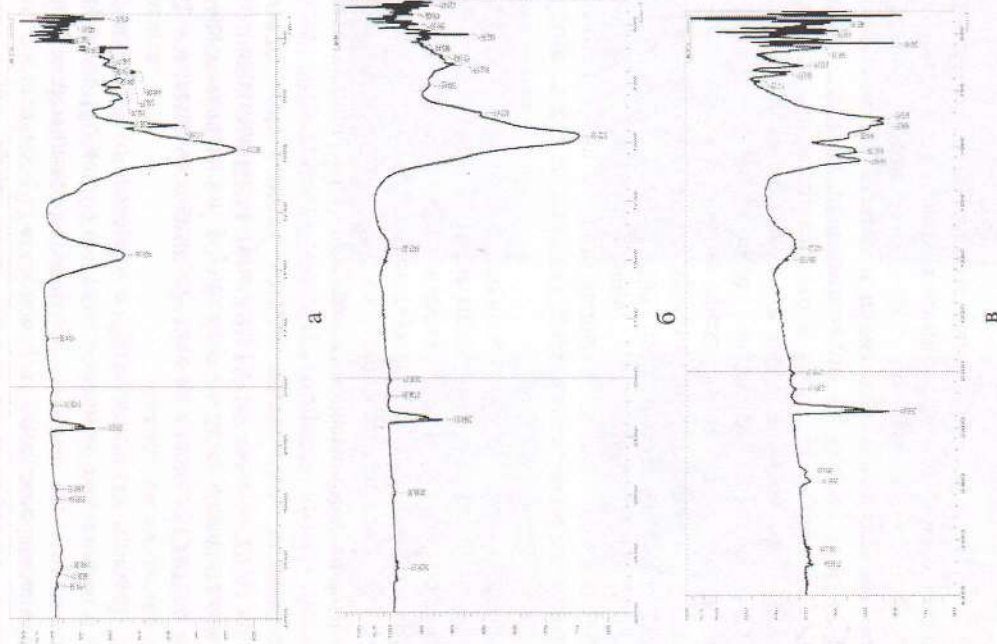


Рис.3.2 ИК спектр композиций ПЭВП/ПЭМА/ТЭАС/БТ (а), ПЭВП/ПЭМА/ТЭАС/ВК (б) и ПЭВП/ПЭМА/ТЭАС/БТ (в)

При этом частота их поглощения увеличивается, что указывает на разрушение водородных связей, возможных при взаимодействии групп на поверхности и является, по всей видимости, следствием равномерного распределения нанонаполнителя по объему образца без видимой агломерации.

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

В работе исследовались физико-механические свойства ПЭНП.

Таблица 3.6

Сравнительные данные композиций на основе наполненных ПЭНП

Состав композиции	Ударная вязкость, кДж/м ²	σ изгиба, МПа	σ разрыва, МПа	Удлинение, %	Усадка, %
ПЭНП	53	15	25	650	2
ПЭНП/ВК	49	14	25,5	165	1,7
ПЭНП/ТЭАС/ВК	62	18	27,4	155	1,8
ПЭНП/ПЭМА/ТЭАС/ВК	66	20	33,2	125	1,5
ПЭНП/БТ	49	14	25,5	165	1,7
ПЭНП/ТЭАС/БТ	62	18	28,4	145	1,8
ПЭНП/ПЭМА/ТЭАС/БТ	64	19	33,6	137	1,8
ПЭНП/БТ	48	14	26,0	170	1,8
ПЭНП/ТЭАС/БТ	60	16	28,0	164	1,7
ПЭНП/ПЭМА/ТЭАС/БТ	62	17	33,5	152	1,6
ПЭНП/Мел	46	14	25,2	160	2,4

В таблице 3.6 показано сравнение физико-механических характеристик композитов при введении вермикулита, базальта и wollastonita. Свойства нанокompозитов зависят не только от концентрации наполнителей, но и от степени диспергирования

наполнителей в матрице. В данной работе композиты с модификатором получены с помощью ультразвукового воздействия.

Установлено, что применение ВК позволяет повысить ударную вязкость от 53 для исходного ПЭВП до 62 кДж/м² для композиции; прочность при изгибе (15-18 МПа) возрастает, прочность при разрыве повышается от 25 до 27,4 МПа для композита с ПЭВП/ТЭАС/ВК.

Кроме того, обнаружено, что композиция ПЭВП/ПЭМА/ТЭАС/ВК более эффективна по сравнению с другими композитами на основе вермикулита.

Полученные данные свидетельствуют о значительном увеличении прочности при разрыве и ударной вязкости композитов на основе ПЭВП, причем, чем больше концентрация модификаторов, тем меньше значения показателей. Оптимальная степень наполнения модификаторов 1,0 мас. %.

При введении в ПЭВП волластонита повышается ударная вязкость с 50 для исходного ПЭВП до 60 кДж/м² для композита ПЭВП/ТЭАС/ВТ, а также 62 кДж/м² для композита ПЭВП/ПЭМА/ТЭАС/ВТ, при этом прочность при разрыве повышается незначительно, а прочность при разрыве с 25 для исходного ПЭВП до 28-33,5 для композитов ПЭВП/ТЭАС/ВТ и ПЭВП/ПЭМА/ТЭАС/ВТ.

Результаты проведенных исследований показывают, что наполнение вермикулитом, базальтом и волластонитом позволяет улучшить свойства композитов на основе ПЭВП, причем содержание модификаторов – 1,0% мас. При этом дисперсия наполнителей в матрице полимера играет большую роль в повышении свойств композиционных материалов особенно при воздействии ультразвука.

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

3.3 Изучение физико-механических характеристик композитов на основе полиэтилена при низких температурах и при воздействии УФ излучения

Влияние нанодобавок на физико-механические характеристики композитов при низких температурах

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

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

После выдержки разработанных композиций при -30°C обнаружено, что идёт резкое снижение ударной вязкости исходного полиэтилена марки ПЭВП с 50 до 30 кДж/м². Наименьшее снижение ударной вязкости наблюдается при введении в композицию малеинизированного полиэтилена.

Таблица 3.7
Ударная вязкость композиций на основе ПЭВП после выдержки при температуре -30 °С 100 суток

Состав композиции	Ударная вязкость, кДж/м ²	
	23 °С	При -30 °С 100 суток
ПЭВП	50	30
ПЭВП/ВК	46	28
ПЭВП/ТЭАС/ВК	60	54
ПЭВП/ПЭМА/ТЭАС/ВК	68	63
ПЭВП/БТ	47	28
ПЭВП/ТЭАС/БТ	62	56
ПЭВП/ПЭМА/ТЭАС/БТ	71	65
ПЭВП/ВТ	48	25
ПЭВП/ТЭАС/ВТ	61	55
ПЭВП/ПЭМА/ТЭАС/ВТ	69	63

Таблица 3.8
Ударная вязкость модифицированных композиций на основе ПЭНП после выдержки при температуре -30°C 100 суток

Состав композиции	Ударная вязкость, кДж/м^2	
	23°C	При -30°C 100 суток
ПЭНП	53	32
ПЭНП/ВК	49	25
ПЭНП/ТЭАС/ВК	62	56
ПЭНП/ПЭМА/ТЭАС/ВК	66	60
ПЭНП/БТ	49	25
ПЭНП/ТЭАС/БТ	62	56
ПЭНП/ПЭМА/ТЭАС/БТ	64	58
ПЭНП/ВТ	48	25
ПЭНП/ТЭАС/ВТ	60	54
ПЭНП/ПЭМА/ТЭАС/ВТ	62	56
ПЭНП/Мел	46	32

Обнаружено, что морозостойкость композиционных материалов на основе ПЭВП, наполненных наполнителями и модификаторами и ПЭМА, изменяется в меньшей степени, чем для исходных композиций.

В таблице 3.8 показаны физико-механические характеристики композитов на основе ПЭНП при пониженной температуре. Следует отметить, что свойства исходного полиэтилена резко снижаются, в то время как нанонаполненные композиты сохраняют эксплуатационные свойства при выдержке до температуры -30°C .

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

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

Изменение свойств нанокompозитов на основе полиэтилена при воздействии УФ облучения

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

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

Существует несколько способов, чтобы избежать деструкцию полимеров: с помощью стабилизаторов, поглотителей или блокаторов. Для полиэтилена добавление наполнителей около 30 мас. % обеспечивает защиту структуры матрицы путем процесса блокирования.

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

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

В таблице 3.9. показано, что наблюдается небольшое снижение прочности при изгибе и ударной вязкости композитов, наполненных ВК, БТ и ВТ которое не превышает 20%. Наибольшее снижение показателей обнаружено для исходного полиэтилена.

Значение ударной вязкости для исходного полиэтилена снижается: с 50 до 35 кДж/м^2 , для композита ПЭВП/ПЭМА/ТЭАС/БТ, с 71 до 64 кДж/м^2 . Композиты на основе ПЭВП, содержащие БТ, сохраняют основные свойства на 90% после воздействия УФ облучения.

Таблица 3.9

Изменение ударной вязкости и прочности при изгибе
нанокомпозитов на основе ПЭВП при воздействии УФ
излучения при длине волны 290-320 нм при постоянной
температуре (25°C) в течение 120 часов

Состав композиции	Ударная вязкость, кДж/м ²			σ изгиба, мПа
	До УФ излуче- ния	После УФ излучения	До УФ излуче- ния	После УФ излу- чения
ПЭВП	50	35	24	19
ПЭВП/ВК	46	31	35	28
ПЭВП/ТЭАС/ВК	60	52	36	32
ПЭВП/ПЭМА/ТЭАС/ВК	68	60	38	34
ПЭВП/БТ	47	32	37	31
ПЭВП/ТЭАС/БТ	62	54	38	34
ПЭВП/ПЭМА/ТЭАС/БТ	71	64	40	35
ПЭВП/ВТ	48	33	36	30
ПЭВП/ТЭАС/ВТ	61	54	37	34
ПЭВП/ПЭМА/ТЭАС/ВТ	69	62	39	35
ПЭВП/Мел	48	32	36	29

Для композиций с ПЭВП/ТЭАС/ВК и ПЭВП/ПЭМА/ТЭАС/ВК
наблюдается снижение ударной вязкости с 60 до 52 кДж/м² после
120 часов воздействия УФ излучения.

Для композиций с ПЭВП/ПЭМА/ТЭАС/ВТ наблюдается
снижение ударной вязкости с 69 до 62 кДж/м² после 120 часов
воздействия УФ излучения.

Результаты проведенного исследования показали, что
поглощение УФ приводит к разрушению полимерной цепи и потере
прочностных характеристик. Степень разрушения возрастает с
ростом времени воздействия излучения, особенно в случае
исходного полиэтилена. Предотвращение деструкции композитов
возможно при введении наночастиц, выполняющих функции
защиты от УФ излучения. Следует отметить, что эти процессы
связаны с концентрацией модификаторов в составе композитов.
Под действием прямых УФ излучений образцы становятся более
хрупкими, что приводит к уменьшению показателей, особенно
наполненных немодифицированными наполнителями. С точки

зрения устойчивости к УФ облучению оптимальным количеством
модификаторов ТЭАС и ТЭАС в составе композиционных
материалов на основе ПЭВП является для ВК, БТ 1,0% мас. и ВТ
1,5% мас.

Таким образом, использование наполнителями ВК, БТ и ВТ
можно рекомендовать для создания материалов на основе ПЭВП с
повышенной стойкостью к ультрафиолетовому излучению.

В таблице 3.9 показано, что введение ПЭМА в ПЭВП
модификатора в количестве 1,0 мас. % ТЭАС позволяет сохранить
ударную вязкость на 90 % после воздействия УФ излучения в
течение 120 час.

Таблица 3.10

Изменение ударной вязкости и прочности при изгибе
нанокомпозитов на основе ПЭНП при воздействии УФ
излучения при длине волны 290-320 нм при постоянной
температуре (25°C) в течение 120 часов

Состав композиции	Ударная вязкость, кДж/м ²		σ изгиба, мПа	
	До УФ излуче- ния	После УФ излуче- ния	До УФ излуче- ния	После УФ излуче- ния
ПЭНП	53	36	15	10
ПЭНП/ВК	49	34	14	9
ПЭНП/ТЭАС/ВК	62	56	18	14
ПЭНП/ПЭМА/ТЭАС/ВК	66	60	20	15
ПЭНП/БТ	49	34	14	10
ПЭНП/ТЭАС/БТ	62	55	18	14
ПЭНП/ПЭМА/ТЭАС/БТ	64	56	19	15
ПЭНП/ВТ	48	33	14	9
ПЭНП/ТЭАС/ВТ	60	55	16	12
ПЭНП/ПЭМА/ТЭАС/ВТ	62	56	17	12
ПЭНП/Мел	46	32	14	10

Проводились исследования по влиянию УФ излучения на
ПЭНП и композитов на его основе с добавками ВК, БТ и ВТ.

В таблице 3.10 показаны изменения ударной вязкости и
прочности при изгибе нанокомпозитов при воздействии УФ
излучения, причем наименьшее снижение показателей наблюдается
для модифицированных композитов.

Таблица 3.9

Изменение ударной вязкости и прочности при изгибе
накомпозиатов на основе ПЭВП при воздействии УФ
излучения при длине волн 290-320 нм при постоянной
температуре (25°C) в течение 120 часов

Состав композиции	Ударная вязкость, кДж/м ²		σ изгиба, мПа
	До УФ излуче- ния	После УФ излучения	После УФ излу- чения
ПЭВП	50	35	24
ПЭВП/ВК	46	31	35
ПЭВП/ТЭАС/ВК	60	52	36
ПЭВП/ПЭМА/ТЭАС/ВК	68	60	38
ПЭВП/БТ	47	32	37
ПЭВП/ТЭАС/БТ	62	54	38
ПЭВП/ПЭМА/ТЭАС/БТ	71	64	40
ПЭВП/ВТ	48	33	36
ПЭВП/ТЭАС/ВТ	61	54	37
ПЭВП/ПЭМА/ТЭАС/ВТ	69	62	39
ПЭВП/Мел	48	32	36

Для композиций с ПЭВП/ТЭАС/ВК и ПЭВП/ПЭМА/ТЭАС/ВК
наблюдается снижение ударной вязкости с 60 до 52 кДж/м² после
120 часов воздействия УФ излучения.

Для композиций с ПЭВП/ПЭМА/ТЭАС/ВТ наблюдается
снижение ударной вязкости с 69 до 62 кДж/м² после 120 часов
воздействия УФ излучения.

Результаты проведенного исследования показали, что
поглощение УФ приводит к разрушению полимерной цепи и потере
прочностных характеристик. Степень разрушения возрастает с
ростом времени воздействия излучения, особенно в случае
исходного полиэтилена. Предотвращение деградации композитов
возможно при введении наночастиц, выполняющих функции
защиты от УФ излучения. Следует отметить, что эти процессы
связаны с концентрацией модификаторов в составе композитов.
Под действием прямых УФ излучений образцы становятся более
хрупкими, что приводит к уменьшению показателей, особенно
наполненных немодифицированными наполнителями. С точки

зрения устойчивости к УФ облучению оптимальным количеством
модификаторов ТЭАС и ТЭАС в составе композиционных
материалов на основе ПЭВП является для ВК, БТ 1,0% мас. и ВТ
1,5% мас.

Таким образом, использование наполнителями ВК, БТ и ВТ
можно рекомендовать для создания материалов на основе ПЭВП с
повышенной стойкостью к ультрафиолетовому излучению.

В таблице 3.9 показано, что введение ПЭМА в ПЭВП
модификатора в количестве 1,0 мас. % ТЭАС позволяет сохранить
ударную вязкость на 90 % после воздействия УФ излучения в
течение 120 час.

Таблица 3.10

Изменение ударной вязкости и прочности при изгибе
накомпозиатов на основе ПЭВП при воздействии УФ
излучения при длине волн 290-320 нм при постоянной
температуре (25°C) в течение 120 часов

Состав композиции	Ударная вязкость, кДж/м ²		σ изгиба, мПа
	До УФ излуче- ния	После УФ излуче- ния	После УФ излуче- ния
ПЭВП	53	36	15
ПЭВП/ВК	49	34	14
ПЭВП/ТЭАС/ВК	62	56	18
ПЭВП/ПЭМА/ТЭАС/ВК	66	60	20
ПЭВП/БТ	49	34	14
ПЭВП/ТЭАС/БТ	62	55	18
ПЭВП/ПЭМА/ТЭАС/БТ	64	56	19
ПЭВП/ВТ	48	33	14
ПЭВП/ТЭАС/ВТ	60	55	16
ПЭВП/ПЭМА/ТЭАС/ВТ	62	56	17
ПЭВП/Мел	46	32	14

Проводились исследования по влиянию УФ излучения на
ПЭВП и композитов на его основе с добавками ВК, БТ и ВТ.

В таблице 3.10 показаны изменения ударной вязкости и
прочности при изгибе накомпозиатов при воздействии УФ
излучения, причем наименьшее снижение показателей наблюдается
для модифицированных композитов.

Использование наночастиц, выполняющих роль светостабилизаторов, позволяет повысить стойкость композиций на основе ПЭНП при воздействии УФ излучения. Показано, что немодифицированный ПЭНП менее устойчив к действию УФ излучения.

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

3.4. Термические и теплофизические характеристики композиций на основе полиэтилена

Теплофизические и фрикционные свойства получаемых композиционных материалов на основе полиэтилена.

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

Для определения предельного температурного интервала эксплуатации полиэтилена, наполненного наполнителем, были получены термограммы образцов методом дифференциальной сканирующей калориметрии, определена термостойкость по Вика [131; С.62-65].

При исследовании методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) определены температура плавления и степень кристалличности композиционных материалов, на основе полиэтилена высокой и низкой плотности. Полученные данные сведены в таблицу 3.11.

Таблица 3.11
Данные ДСК композиций полиэтилена ПЭВП

Состав композиции	Т начала плавления, °С	Тпик плавления, °С	Энтальпия, ΔН, Дж/г	Степень кристалличности α, %
ПЭВП	125	134	182	62
ПЭВП/ВК	126	137	199	68
ПЭВП/ТЭАС/ВК	127	139	193	66
ПЭВП/ПЭМА/ТЭАС/ВК	129	143	190	65
ПЭВП/БТ	128	140	207	71
ПЭВП/ТЭАС/БТ	130	142	194	66
ПЭВП/ПЭМА/ТЭАС/БТ	132	146	189	65
ПЭВП/ВТ	126	139	196	67
ПЭВП/ТЭАС/ВТ	129	141	192	66
ПЭВП/ПЭМА/ТЭАС/ВТ	135	142	187	64

Таблица 3.12
Данные ДСК композиций полиэтилена ПЭНП

Состав композиции	Т начала плавления, °С	Тпик плавления, °С	Энтальпия, ΔН, Дж/г	Степень кристалличности α, %
ПЭНП	108	121	149	55
ПЭНП/ВК	110	124	165	61
ПЭНП/ТЭАС/ВК	112	128	160	59
ПЭНП/ПЭМА/ТЭАС/ВК	115	132	156	58
ПЭНП/БТ	112	126	166	61
ПЭНП/ТЭАС/БТ	114	127	158	59
ПЭНП/ПЭМА/ТЭАС/БТ	117	130	154	57
ПЭНП/ВТ	113	127	169	62
ПЭНП/ТЭАС/ВТ	116	131	166	61
ПЭНП/ПЭМА/ТЭАС/ВТ	118	132	162	59

В таблицах 3.11 и 3.12 показано, что введение разных наполнителей систем приводит к увеличению степени

кристалличности и температуры плавления композитов на основе ПЭВП и ПЭНП.

Полученные данные ДСК подтверждают повышение теплофизических свойств композитов, содержащих наполнители высокой степени. Повышение температуры плавления позволяет изготовить из данных полимерных композиционных материалов, различные изделия, в частности, оболочки электрокабелей с высокой теплостойкостью.

Природные слоистые силикаты, обычно используемые в наноконпози-тах в качестве наномерных частиц, принадлежат к структурному семейству типа 2:1.

Пространственное изображение структуры слоистых силикатов представлено на рисунке 3.3 [132; С.140-142].

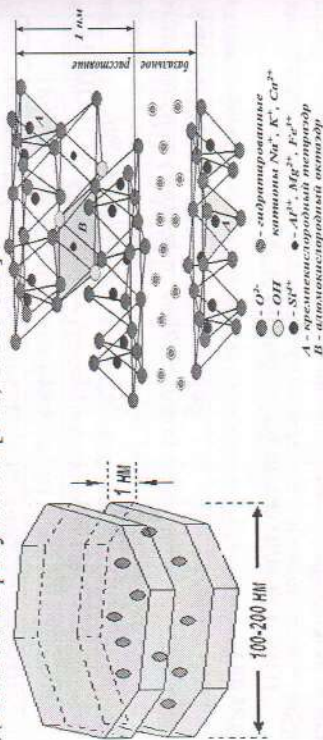


Рис.3.3 Пространственное изображение структуры 2:1 глинистых минералов

В слоистых силикатах типа 2:1 октаэдрическая сетка заключена между двумя сетками кремнекислородных тетраэдров. Главные элементы структуры — кремнекислородный ион SiO_4 и алюмо-кислородный ион $Al(O,OH)_6$ [133; С.102,]. Особый интерес для получения наноконпози-тов представляют минералы, способные к разбуханию [134; С. 104,]. Одним из представителей смектитов является вермикулит, главной особенностью которого является способность к адсорбции различных ионов (в основном катионов), а также к ионному обмену. Межслоевое пространство образуется односторонними поверхностями сеток кремнекислородных тетраэдров, которые удерживаются дисперсионными и электростатическими силами, возникающими между отрицательными зарядами противоположающихся слоев и межслоевыми катионами.

В межслоевом пространстве слоистых силикатов (СС) сосредоточено до 80% гидратированных межслоевых катионов

(Na^+ , K^+ , Ca^{2+} и др.), обуславливающие компенсацию отрицательного заряда слоя, молекул воды, препятствующие коллапсу слоев. Остальные межслоевые катионы (до 20%) сосредоточены на участках нескомпенсированных зарядов, образующиеся за счет обрыва кремне- и алюмокислородных сеток. Тем самым у СС появляется катионообменная способность, обусловленная, главным образом, гетероэлектронным изоморфизмом, чаще всего в тетраэдрических (Al^{3+} - Si^{4+}) и октаэдрических (Mg^{2+} - Al^{3+}) сетках и слабокислыми гидроксильными группами $-SiOH$, расположенными на боковых гранях и ребрах частиц СС, протоны которых при $pH > 2$ -2,5 способны обмениваться на катионы металлов.

Наличие на базальной поверхности кристалла СС атомов кислорода, не имеющих электроотрицательности, а также $-OH$ групп, обладающих высокой электроотрицательностью, вызывают активную сорбцию поляризуемых молекул сорбата, вызывают активную сорбцию воды вследствие возникновения водородных связей. Наслоенная вода способствует отталкиванию одинаково заряженных поверхностей и тем самым способствует распаду структур на элементарные частицы. При замене воды органическим растворителем, в частности, этиловым спиртом, элементарные частицы агрегируются и образуют вторичные частицы. Присутствие поливалентных катионов электролитов обуславливает протекание процесса агрегирования частиц дисперсной системы за счет главных валентностей адсорбированных катионов и структура похожа на необратимо кристаллизационно-тиксотропную. Катионообменная способность определяется как нескомпенсированными зарядами на поверхности сколов частиц, так и нескомпенсированными зарядами внутрислоевых поверхностей, образующиеся при замещении катиона на ион меньшей валентности, что приводит к возникновению одного отрицательного заряда, создает условия для образования кислотных центров.

Независимо от типа структуры для слоистых алюмосиликатов характерно наличие преимущественно отрицательных зарядов на базальных гранях и положительных на ребрах кристаллов влияющие на ионный обмен и адсорбцию низкомолекулярных соединений. Один кристаллит СС может иметь разные по свойствам поверхности: две на внешней стороне и одну внутри кристалла. Внешними могут быть базальные поверхности — грань 001 (поверхность 2^{го} рода) и поверхность скола (1^{го} рода), а внутренними-базальные поверхности отдельных слоев (3^{го} рода),

т.е. те же базальные поверхности, что и поверхности второго рода, но находящиеся в поле влияния соседних плоскостей и поэтому по энергетическому состоянию несколько отличающиеся от базальных плоскостей, свободных от такого влияния. Тем самым в поверхности I^{го} рода можно выделить три типа активных центров: одинарные и парные $-OH$ группы, при атомах кремния; ненасыщенные атомы кислорода на границе тетраэдрических и октаэдрических структурных элементов; ненасыщенные парные $-OH$ группы при атомах алюминия. Анализ элементов активных центров на поверхности первого рода показывает, что в природных глинах не могут существовать разорванные валентные связи — активные элементы типа *A* и *B*, рис.3.4. Они возникают в случае сухого помола и под действием воды, всегда присутствующей в воздухе и насыщаются по схеме [135; С.262]:

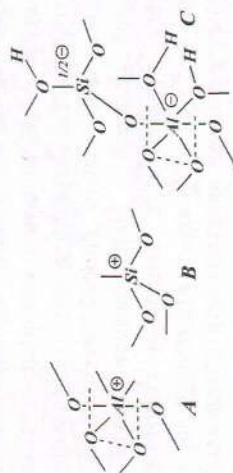
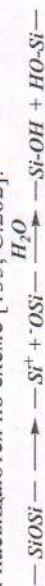


Рис.3.4 Активные центры, обусловленные разорванными связями на границах тетра- и октаэдрической структурных сеток вермикулита

Судя по результатам проведенного сравнительного анализа дифракционных спектров полученных композитов, отличающихся типом наполнителей, следует, что чем больше межслоевое расстояние в модифицированном наполнителе и выше концентрация маленизированного полиэтилена, введенного извне в состав композита на основе полиэтилена, тем выше степень эксfolиации слоистого алумосиликата. При этом выявлено, что степень эксfolиации слоистого алумосиликата также зависит от продолжительности смешения компонентов и вязкости расплава смеси. В целом, из серии полученных полимерных композитов к нанокompозитам, в составе которых доля интеркалированных или эксfolиованных частиц слоистого алумосиликата превалирует, относятся: ПЭВП/ПЭМА/ТЭАС/БТ, ПЭВП /ПЭМА/ТЭАС/ВК и ПЭВП /ПЭМА/ТЭАС/ВТ

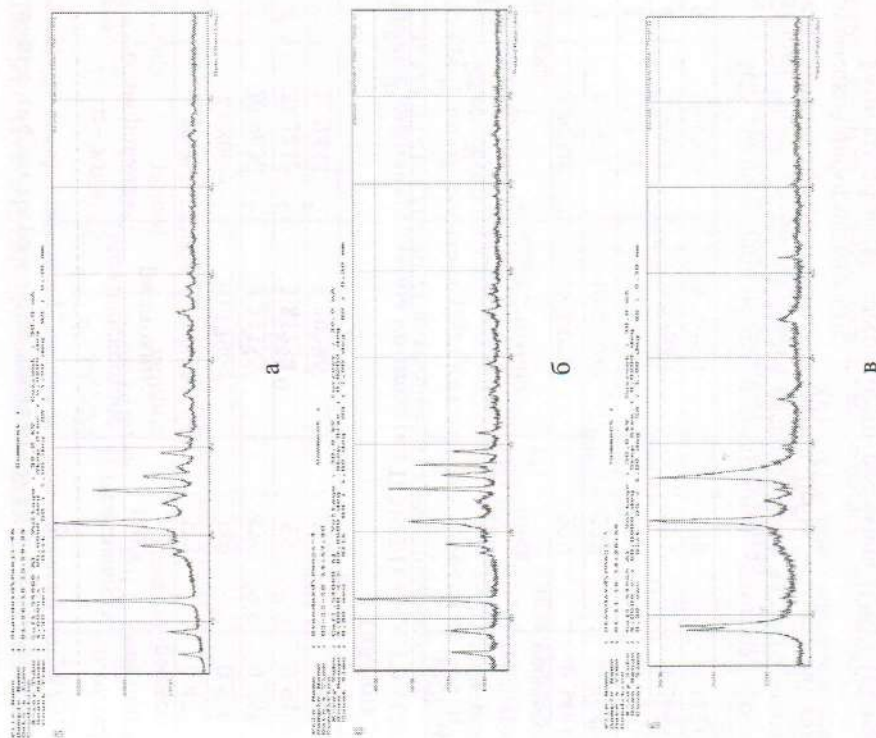


Рис.3.5 Дифрактограммы композитов ПЭВП/ПЭМА/ТЭАС/ВК (а), ПЭВП/ПЭМА/ТЭАС/БТ (б), ПЭВП/ПЭМА/ТЭАС/ВТ (в)

Таблица 3.13
Данные дифрактограммы композитов ПЭВП/ПЭМА/ТЭАС/ВК

T/P	2theta- Угол сканирования	d- Межплоскостное расстояние	I- Интенсивность пика	FWHM- интегральная ширина рефлексов
1	8.2000	10.77381	373	0.4778
2	8.6800	10.17907	380	0.5700
3	20.9670	4.23353	475	0.584
4	23.2833	3.81734	65	0.5400
5	26.2444	3.39296	436	0.8992

Таблица 3.14
Данные дифрактограммы композитов ПЭВП/ПЭМА/ТЭАС/БТ

T/P	2theta- Угол сканирования	d- Межплоскостное расстояние	I- Интенсивность пика	FWHM- интегральная ширина рефлексов
1	6.0250	14.65735	223	0.3461
2	8.5571	10.32499	233	0.4642
3	12.2120	7.24183	776	0.3481
4	24.8731	3.57683	531	0.2863
5	26.4590	3.36593	270	0.3871

Для экспериментального исследования размеров, формы, фрактальности частиц, их закона распределения часто применяют метод рентгенофазового анализа (метод Дебая – Шеррера) ввиду его высокой информативности.

Размеры областей когерентного рассеяния (ОКР) (размеры нанокристаллитов) определяют, используя классическую формулу Дебая – Шеррера:

$$D_p = K \lambda / (B \cos \theta);$$

D_p – средний размер кристаллитов (nm);

K – константа Шеррера. K меняется от 0,68 до 2,08. $K = 0,94$ для сферических кристаллитов с кубической симметрией;

λ – длина волн рентгеновских лучей. $\text{Cu K}\alpha = 1.54178 \text{ \AA}$;

B – FWHM (Full Width at Half Maximum) интегральная ширина рефлексов на дифрактограмме;

$\cos \theta$ – косинус угла дифракции рентгеновских лучей.

Таблица 3.15
Данные результаты композитов ПЭВП/ПЭМА/ТЭАС/ВК расчётов размера наночастиц по уравнению Дебая-Шеррера

2theta- Угол сканирования	FWHM- интегральная ширина рефлексов	D_p (nm)- средний размер кристаллитов	D_p (nm) средний
1 8.2	0.478	17.42	
2 8.68	0.57	14.61	
3 20.967	0.5584	15.12	15.61
4 23.2833	0.54	15.70	
5 26.24	0.56	15.23	

Таблица 3.16
Данные результаты композитов ПЭВП/ПЭМА/ТЭАС/БТ расчётов размера наночастиц по уравнению Дебая-Шеррера

2theta- угол сканирования	FWHM B_{size} (°)	D_p (nm) средний размер кристаллитов	D_p (nm) средний
1 6.025	0.3461	24.03	
2 8.5571	0.4642	17.94	
3 12.212	0.3481	23.99	23.53
4 24.873	0.2868	29.65	
5 26.459	0.3871	22.04	

Согласно результатам рентгеноструктурного анализа, размер частиц во всех композиционных материалах был найден в наномасштабе (табл. 3.15-3.16).

Одним из широко распространенных методов анализа полимеров является термogravиметрический метод анализа. В данном исследовании изменение массы образца и скорость этого изменения (ДТГА) при увеличении температуры изучали методом ТГА. Все измерения были проведены в инертной азотной атмосфере со скоростью потока азота 50 мл/мин. Температурный диапазон измерений составлял 50-550°C, скорость нагрева равнялась 5K/мин.

Данные результаты ТГА приведены на рисунке 3.6 и сведены в таблицу 3.17.

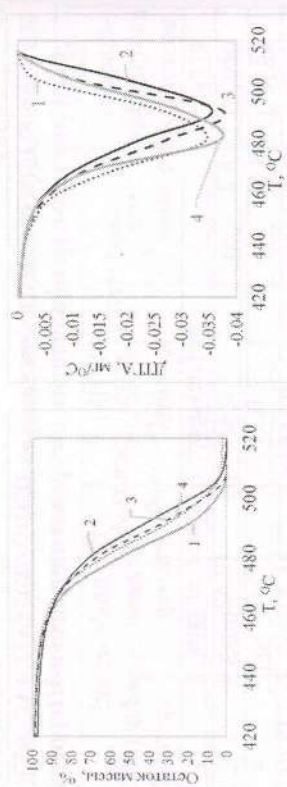


Рис.3.6. Кривые ТГА и ДТА исходного ПЭВП и композитов на его основе: 1) ПЭВП иш.; 2) ПЭВП/ПЭМА/ТЭАС/ВК; 3) ПЭВП/ПЭМА/ТЭАС/БТ; 4) ПЭВП/ПЭМА/ТЭАС/ВТ

В таблице 3.17. представлены данные термогравиметрического анализа изученных композиций.

Таблица 3.17
Данные термогравиметрического анализа композиций на основе ПЭВП

Состав композиции	Т _{начала разложения} , °С	Т50%-ной потери массы, °С	Максимальная скорость разложения, мг/°С
ПЭВП	430	470	0,035
ПЭВП/ПЭМА/ТЭАС/ВК	465	480	0,035
ПЭВП/ПЭМА/ТЭАС/БТ	470	485	0,035
ПЭВП/ПЭМА/ТЭАС/ВТ	460	475	0,04

Как видно из таблицы 3.17, разложение полиэтилена высокой плотности начинается при температуре 430°С, а максимальная скорость термодеструкции наблюдается при температуре 470°С. Скорость деструкции полиэтилена высокой плотности составляет 0,035 мг/°С.

Масса образца ПЭВП/ПЭМА/ТЭАС/ВК не меняется до 465°С. Выше температуры 465°С образец начинает разлагаться. При температуре 480°С образец разлагается со скоростью 0,035 мг/°С, с общей потерей массы 50%.

В композиции ПЭВП/ПЭМА/ТЭАС/БТ наблюдается некоторое повышение температуры разложения. 50%-ная потеря массы наблюдается при 485°С со скоростью 0,035 мг/°С.

С введением в композицию wollastonita термостабильность не повышается. В композиции ПЭВП/ПЭМА/ТЭАС/ВТ при 460 °С начинается деструкция. 50%-ная потеря массы наблюдается при 475°С со скоростью 0,04 мг/°С.

На рисунке 3.7 представлены кривые ТГА и ДТА (скорость потери массы) образцов для исходного ПЭНП и нанокомпозитов на его основе. Из рисунка видно, что 50%-ная потеря массы ПЭНП иш. наблюдается при температуре 425°С. Для исходного ПЭНП максимальная скорость потери массы составляет около 0,038 мг/°С.

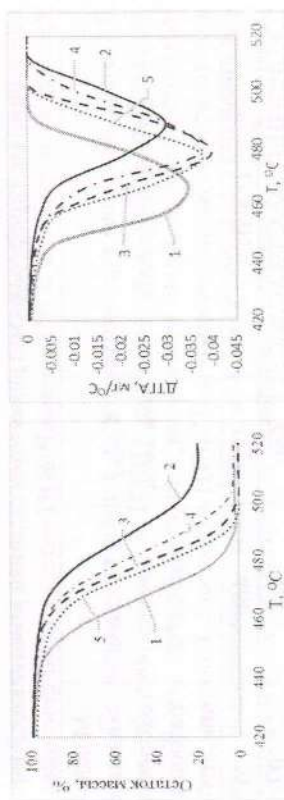


Рис.3.7. Кривые ТГА и ДТА исходного ПЭНП и композитов на его основе: 1) ПЭНП иш.; 2) ПЭНП/ПЭМА/ТЭАС/ВК; 3) ПЭНП/ПЭМА/ТЭАС/БТ; 4) ПЭНП/ПЭМА/ТЭАС/ВТ; 5) ПЭНП/Мел

Установлено, что для нанокомпозита, наполненного ПЭНП/ПЭМА/ТЭАС/ВК, 50%-ная потеря массы характерна при температуре 460°С, что выше на 35°С, чем для исходного ПЭНП. Данный КМ полностью не разлагается и остается 20 мас. % образца после процесса испытания. Максимальная скорость деструкции для него составляет 0,03 мг/°С.

При содержании в композиции ПЭНП/ПЭМА/ТЭАС/БТ начало деструкции происходит при температуре 470°С. Видно, что термостабильность композита с базальтом такая же, как для ПЭНП, наполненного вермикулитом, а скорость разложения (0,04 мг/°С) несколько выше скорости разложения композитов с вермикулитом, 035 мг/°С). Введение в ПЭНП wollastonita (40 мас. %) увеличивает Тначала разложения от 425°С (исходный ПЭНП) до 465°С.

Эффект wollastonita отвечает за улучшение термостабильности полиэтилена высокой плотности. Таким образом, wollastonit, как ожидалось, может быть эффективным термическим

стабилизатором для полимерных материалов, которые разлагаются расщеплением цепи с образованием свободных радикалов.

При введении мелом термостабильность композита несколько снижается. В этом случае 50%-ная потеря массы происходит при температуре 440°C, что на 10°C ниже композитов на основе ПЭНП при введении ВК и БТ. Из кривой ДТГА видно, что максимальная скорость деструкции этой композиции равна 0,035 мг/°C.

Таблица 3.18
Данные термогравиметрического анализа композиций на основе ПЭНП

Состав композиции	$T_{\text{начала разложения}}, ^\circ\text{C}$	T50%-ной потери массы, °C	Максимальная скорость разложения, мг/°C
ПЭНП	425	460	0,038
ПЭНП/ПЭМА/ТЭАС/ВК	460	485	0,03
ПЭНП/ПЭМА/ТЭАС/БТ	470	485	0,035
ПЭНП/ПЭМА/ТЭАС/ВТ	465	480	0,04
ПЭНП/Мел	440	465	0,035

Введение любых кремнийсодержащих наполнителей значительно повышает температуру начала разложения.

Предположение об ингибирующем действии наполнителей, в частности, согласуется с тем обстоятельством, что температура начала разложения увеличивается значительно в большей степени, чем температура, соответствующая максимальной скорости разложения. Причем, чем больше удельная поверхность наполнителя, тем больше температура начала разложения. Таким образом, показано, что введение вермикулита и базальта повышает стабильность полиэтилена изученных марок к термической деструкции, причем этот эффект связан с дезактивацией радикалов, первоначально образующихся при гомолизе связей С-С цепи полиэтилена.

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

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

Под влиянием повышенных температур пластиковые трубы, по сравнению с трубами из стали, расширяются в 6-20 раз больше для трубопроводов горячего водоснабжения и систем отопления. В статье [136; С. 18-22.] указано, что КЛТР полиэтилена $2 \cdot 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, что в 16,8 раз больше, чем для стали ($0,12 \cdot 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$). Это может привести к тому, что при изменении температуры на 10°C, разница деформаций на участке трубы длиной 100 м составит порядка 18,8 см.

По данным линейной dilatометрии при введении всего 1,0 мас. % нанодобавок в ПЭВП наблюдается заметное уменьшение КЛТР, что свидетельствует о возможном взаимодействии полиэтилена высокой плотности (ПЭВП) с наполнителями и образования так называемого слоистого алуминосиликата. Коэффициент линейного термического расширения исходного ПЭВП равен $32 \cdot 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, а при введении ВК – $25 \cdot 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$. Однако дальнейшее увеличение концентрации добавок не приводит к существенному снижению коэффициента линейного термического расширения. Максимальное снижение КЛТР происходит при концентрации ПЭВП/ПЭМА/ТЭАС/БТ.

Таблица 3.19
Коэффициент линейного термического расширения композиций на основе ПЭВП

№	Состав композиции	КЛТР $\cdot 10^{-5}, \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$
1.	ПЭВП	32
2.	ПЭВП/ВК	35
3.	ПЭВП/ТЭАС/ВК	25
4.	ПЭВП/ПЭМА/ТЭАС/ВК	22
5.	ПЭВП/БТ	28
6.	ПЭВП/ТЭАС/БТ	25
7.	ПЭВП/ПЭМА/ТЭАС/БТ	21
8.	ПЭВП/ВТ	29
9.	ПЭВП/ТЭАС/ВТ	25
10.	ПЭВП/ПЭМА/ТЭАС/ВТ	23

Таблица 3.20
Коэффициент линейного термического расширения композиций на основе ПЭНП

Состав композиции	КЛТР · 10 ⁻⁵
Исходный ПЭНП	26
ПЭНП/ВК	25
ПЭНП/ТЭАС/ВК	23
ПЭНП/ПЭМА/ТЭАС/ВК	22
ПЭНП/БТ	24
ПЭНП/ТЭАС/БТ	23
ПЭНП/ПЭМА/ТЭАС/БТ	21
ПЭНП/ВТ	25
ПЭНП/ТЭАС/ВТ	24
ПЭНП/ПЭМА/ТЭАС/ВТ	22

Полученные значения КЛТР (концентрация модификаторов 1,0 мас. %) можно расположить в порядке уменьшения следующим образом:

ПЭНП > ПЭНП/ВК = ПЭНП/ВТ > ПЭНП/БТ = ПЭНП/ТЭАС/ВТ > ПЭНП/ТЭАС/ВК = ПЭНП/ТЭАС/БТ > ПЭВП/ПЭМА/ТЭАС/ВК < ПЭВП/ПЭМА/ТЭАС/БТ

Таким образом, введение нанодобавок в ПЭНП приводит к снижению КЛТР нанокмпозитивов.

Таблица 3.21
Теплостойкость по Вика композиций на основе полиэтилена разных марок

№	Состав композиции	Температура, °С
1.	ПЭВП	91
2.	ПЭВП/ПЭМА/ТЭАС/ВК	101
3.	ПЭВП/ПЭМА/ТЭАС/БТ	103
4.	ПЭВП/ПЭМА/ТЭАС/ВТ	105
5.	ПЭВП/Мел	96
6.	ПЭНП	90
7.	ПЭНП/ПЭМА/ТЭАС/ВК	95
8.	ПЭНП/ПЭМА/ТЭАС/БТ	100
9.	ПЭНП/ПЭМА/ТЭАС/ВТ	98
10.	ПЭНП/Мел	93

Как известно, уменьшение коэффициента линейного расширения приводит к увеличению степени кристалличности и росту размеров кристаллов. Доказано, что добавление базальта ускоряет процесс кристаллизации, так как базальт действует в качестве эффективного нуклеирующего агента. Наглядно это можно наблюдать из данных, представленных выше.

При наполнении полиэтилена ПЭВП/ПЭМА/ТЭАС/ВК уменьшение КЛТР происходит с 32 для исходного ПЭВП до 22, для композиции с ПЭВП/ПЭМА/ТЭАС/БТ до 21, для композиции с ПЭВП/ПЭМА/ТЭАС/ВТ до 23 т.е. практически удельная поверхность наполнителей не влияет на значение КЛТР.

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

В работе показано, что оптимальная концентрация модификаторов составляет 1,0 мас. %. Уменьшение концентрации модификаторов ниже 1,0 мас. % не приводит к изменению результатов. Введение модификатора несколько улучшает теплофизические свойства образцов. Из этого следует, что целесообразно использовать модифицированную полимерную матрицу для наполнения наполнителями.

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

ПЭВП/ВК < ПЭВП/БТ < ПЭВП/ВТ < ПЭВП/ТЭАС/ВК < ПЭВП/ТЭАС/БТ = ПЭВП/ТЭАС/ВТ < ПЭВП/ПЭМА/ТЭАС/ВК < ПЭВП/ПЭМА/ТЭАС/БТ < ПЭВП/ПЭМА/ТЭАС/ВТ

Изменение значения КЛТР для ПЭНП имеет похожий характер: добавление вермикулита заметно снижает значение КЛТР, максимальное снижение значения КЛТР наблюдается при концентрации модификатора 1,0 мас. %, увеличение концентрации модификаторов практически не влияет на КЛТР (табл. 3.20.). При добавлении компатибилизатора ПЭМА можно добиться снижения КЛТР на 5 единиц. Композиции ПЭНП/ТЭАС/ВК показывают более высокие значения КЛТР, чем композиции с ПЭНП/ПЭМА/ТЭАС/ВК, что, вероятно, связано с меньшей площадью контакта полимер-матрица ПЭНП/ПЭМА/ТЭАС/БТ позволяет улучшить результаты, снизив значение КЛТР с 26 до $21 \cdot 10^{-5} 1/^\circ\text{C}$.

Теплостойкость по Вика – это способность полимерных материалов не размягчаться (сохранять жесткость) при повышении температуры. Теплостойкость зависит от химического строения полимера, а также от содержания добавок. Введение нанонаполнителей в полимер показало увеличение теплостойкости полимера (табл. 3.21).

При введении наполнителей в полимерную матрицу возрастание теплостойкости по Вика, возможно, связано с увеличением степени кристалличности образцов композитов на основе ПЭВП. Показано, что введение 1,0 мас. % модификаторов ПЭВП повышает теплостойкость по Вика с 91°C до 105°C. Для ПЭНП увеличение теплостойкости по Вика происходит от 90°C до 100°C.

Для композиций ПЭВП с 30 мас. % мелом показано, что температура размягчения по Вика увеличилась в меньшей степени: от исходного значения 91°C до 96°C. Так же ПЭНП с 30 мас. % мелом показано, что температура размягчения по Вика увеличилась от исходного значения 90°C до 93°C.

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

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

На рисунке 3.8 приведены термомеханические кривые, имеющие наиболее характерные различия

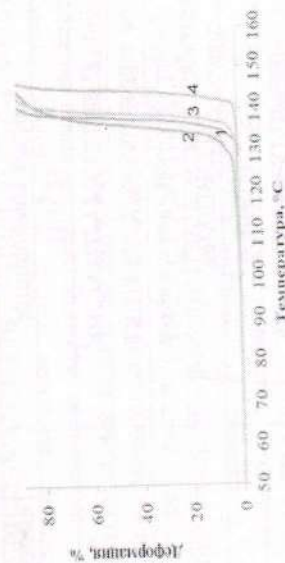


Рис.3.8 Термомеханические кривые исследованных образцов
1) ПЭВП/ПЭМА/ТЭАС/ВТ; 2) ПЭВП;
3) ПЭВП/ПЭМА/ТЭАС/ВК; 4) ПЭВП/ПЭМА/ТЭАС/БТ

Следует отметить, что все приведенные кривые имеют одинаковый вид, типичный для аморфно-кристаллического полимера с довольно высокой долей кристаллической фазы, которым и является ПЭВП. Т.к. образцы достаточно глубоко закристаллизованы, то в широком интервале температур они не обнаруживают заметных деформаций, что связано с практически полным подавлением высокоэластического состояния. Резкое возрастание деформации и достижения ею максимальных значений для исследованных образцов происходит лишь при подходе к температуре плавления [137; С. 838-844.] Рисунок 3.8 достаточно четко обнаруживает различие в температурах плавления исходного ПЭВП и ПЭНП наполненных образцов. Значения температур плавления для всех исследованных композитов, определенные по термомеханическим кривым, представлены в таблице 3.22

Таблица 3.22
Значения температур плавления исследованных образцов

Состав композиции	Температура плавления, °С
ПЭВП	134
ПЭВП/ПЭМА/ТЭАС/БТ	146
ПЭВП/ПЭМА/ТЭАС/ВК	143
ПЭВП/ПЭМА/ТЭАС/ВТ	142
ПЭНП	105
ПЭНП/ПЭМА/ТЭАС/ВК	112
ПЭНП/ПЭМА/ТЭАС/БТ	114
ПЭНП/ПЭМА/ТЭАС/ВТ	113
ПЭНП/Мел	109

Из таблицы видно, что наполнение ПЭВП базальтом несколько увеличивает температуру плавления композиционных материалов по сравнению с исходным полимером (от 134 до 146°C), что может быть объяснено увеличением степени кристалличности нанокompозитов по сравнению с ПЭВП. Добавление wollastonita в нанокompозит несколько увеличивает температуру его плавления от 134°C до 142°C.

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

Определение термостойкости и горючести разработанных композиционных материалов.

Разработанные материалы исследовались на воспламеняемость методом кислородного индекса. При введении в ПЭВП и ПЭНП наполнителей кислородный индекс возрастает с 19 до 26 и 25% об., соответственно (табл. 3.23).

Таблица 3.23
Влияние наполнителей на термостойкость и горючесть полиэтилена

Состав композиции	Время самостоятельного горения, с	Потеря массы при поджигании на воздухе, %	Кислородный индекс, % об.	Начальная температура деструкции, °С	Коксовый остаток при 700°С, %	Термостойкость по Вика, °С
ПЭВП	240	58	19	280	18	91
ПЭВП/ПЭМА/ТЭАС/БТ	115	27	25	284	35	101
ПЭВП/ПЭМА/ТЭАС/ВК	116	28	26	285	36	103
ПЭВП/ПЭМА/ТЭАС/БТ	115	28	26	283	34	105
ПЭНП	255	62	19	270	12	90
ПЭНП/ПЭМА/ТЭАС/ВК	121	31	25	274	31	95
ПЭНП/ПЭМА/ТЭАС/БТ	120	30	24	273	30	100
ПЭНП/ПЭМА/ТЭАС/БТ	121	30	25	275	29	98

Наполнение полиэтилена наполнителем снижает время самостоятельного горения более, чем в два раза по сравнению с ненаполненным полиэтиленом, а также уменьшаются потери массы при поджигании на воздухе. Все показатели горючести изменяются аддитивно содержанию наполнителей, являющегося негорючим материалом.

3.5. Исследование механических и релаксационных свойств нанокмпозиционных материалов

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

В работе были проведены измерения кривых сжатия всех полученных образцов при комнатной температуре. Модуль упругости (E , МПа) исследованных образцов определялся по наклону начального участка кривой сжатия. По пересечению касательных к двум ветвям кривой определялся предел вынужденной эластичности (σ_y , МПа), соответствующий точке пересечения прямых. Кривая сжатия для исходного ненаполненного полиэтилена представлена на рисунке 3.9. Для всех остальных исследованных образцов кривые сжатия имеют аналогичный вид.

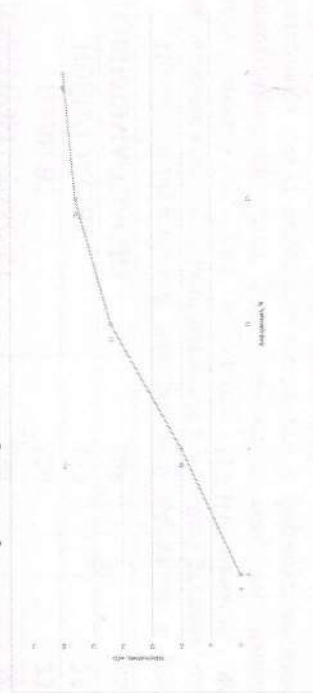


Рис. 3.9. Кривая сжатия исходного полиэтилена ПЭВП

В ходе проведенных испытаний для всех образцов были определены модуль упругости и предел вынужденной эластичности при сжатии. Результаты измерений и расчетов приведены в таблице 3.24

Из таблицы 3.24 видно, что наиболее низким модулем упругости обладают образцы исходного полиэтилена, не

содержащего наполнителей (310 МПа). Наибольшим модулем упругости обладает образец исходного ПЭВП, наполненный ПЭВП/ПЭМА/ТЭАС/БТ. Модуль упругости данного образца равен 684 МПа.

Во всех случаях образцы нанокompозитов, наполненных наполнителями, обладают существенно большим модулем упругости, чем исходный ПЭВП.

Таблица 3.24
Значения модуля упругости и предела вынужденной эластичности нанокompозитов

Состав композиции	Модуль упругости при сжатии E , МПа	Предел вынужденной эластичности σ_y , МПа
ПЭВП исходный	310	20
ПЭВП/ВК	536	24
ПЭВП/ТЭАС/ВК	665	27
ПЭВП/ПЭМА/ТЭАС/ВК	672	30
ПЭВП/БТ	493	24
ПЭВП/ТЭАС/БТ	675	24
ПЭВП/ПЭМА/ТЭАС/БТ	684	26
ПЭВП/ВТ	520	23
ПЭВП/ТЭАС/ВТ	639	25
ПЭВП/ПЭМА/ТЭАС/ВТ	668	26

Предел вынужденной эластичности образцов в результате наполнения наночастицами меняется в меньшей степени, однако во всех случаях σ_y для исходного ПЭВП меньше, чем для нанокompозитов. Этот факт говорит о том, что наполненные материалы могут сохранять жесткость и формоустойчивость при действии больших значений напряжений.

В работе изучение процесса релаксации напряжения проводили в условиях одноосного сжатия при постоянной деформации (3%). Деформация 3% была выбрана после измерения кривых сжатия, которые показывают, что при данной деформации, величина напряжения составляет примерно 2/3 от предела вынужденной эластичности, т.е. образец находится в аморфнокристаллическом

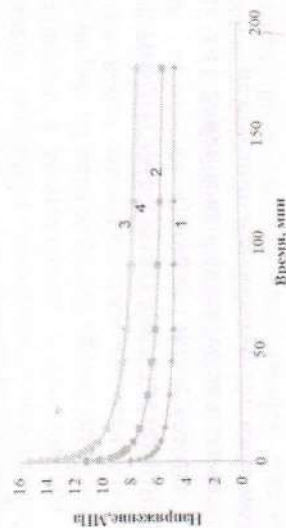
состоянии еще до перехода к вынужденной эластичности, а значит к размягчению.

Также по результатам испытаний на сжатие были отобраны партии образцов для изучения следующих зависимостей: зависимость релаксационных свойств нанокompозитов от концентрации наполнителя, от концентрации модификатора, от вида наполнителя.

Скорость нагружения образцов составляла 0,75 мм/мин. Для исследования влияния вида наполнителя на релаксационные свойства композитов сравнивались образцы, содержащие

- 1) ПЭВП/ПЭМА/ТЭАС/ВК; 2) ПЭВП/ПЭМА/ТЭАС/БТ;
- 3) ПЭВП/ПЭМА/ТЭАС/ВТ;

На рисунке 3.10. показаны кривые релаксации напряжения для исходного ПЭВП, наполненного вермикулитом, причем кривые релаксации для наполненного ПЭВП располагаются значительно выше, чем для ненаполненного. Это значит, что самыми низкими напряжениями при релаксации обладает исходный ПЭВП, а самыми высокими обладают композиты ПЭВП/ПЭМА/ТЭАС/ВК и ПЭВП/ПЭМА/ТЭАС/БТ



- 1) ПЭВП 2) ПЭВП/ПЭМА/ТЭАС/ВТ 3) ПЭВП/ПЭМА/ТЭАС/ВК
- 4) ПЭВП/ПЭМА/ТЭАС/БТ

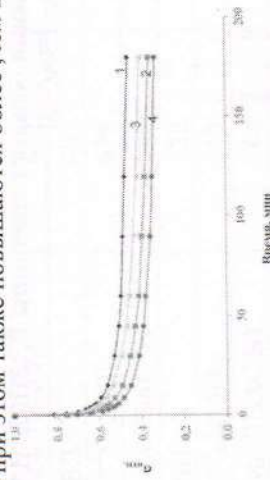
Рис. 3.10 Кривые релаксации напряжения для образцов ПЭВП, наполненные различными наполнителями

Таким образом, для поддержания одной и той же деформации в условиях релаксации напряжения для наполненных образцов требуются значительно большие напряжения. Это говорит о лучшей сопротивляемости деформированию и увеличению

жесткости нанокompозитов, наполненных вермикулитом, по сравнению с исходным ПЭВП. Поэтому использование нанонаполненного ПЭВП в качестве конструкционного материала может привести к увеличению надежности и продолжительности срока службы полимерных изделий и конструкций.

На рисунке 3.11. показаны зависимости относительной релаксации (в долях от начального напряжения) для исходного ПЭВП и композитов. Интересно, что относительный спад напряжений в исходном ПЭВП является наименьшим по сравнению с относительным спадом для композитов, причем наибольший относительный спад напряжения характерен для композита, содержащего ПЭВП/ПЭМА/ТЭАС/ВТ.

Наименьшей же глубиной протекания процессов релаксации для нанонаполненных композитов характеризуется образец ПЭВП, содержащий ПЭВП/ПЭМА/ТЭАС/ВК. Таким образом, введение наполнителей в ПЭВП приводит к некоторому увеличению относительной величины релаксации, однако напряжения релаксации при этом также повышаются более, чем в 2 раза.



1) ПЭВП; 2) ПЭВП/ПЭМА/ТЭАС/БТ; 3) ПЭВП/ПЭМА/ТЭАС/ВК; 4) ПЭВП/ПЭМА/ТЭАС/ВТ

Рис. 3.11 Влияние наполнителей на величину относительной релаксации нанокompозитов на основе ПЭВП

3.6. Разработка армированных материалов на основе наполненного ПЭВП и базальтового волокна Изучение и физико-механические свойства композитов на основе базальтоволокнистых наполнителей.

Нами разработана технология получения материалов на основе базальтового волокна (БВ) (полученного прессованием) с использованием нанодобавок на основе ПЭВП и были изучены их физико-механические и деформационные характеристики.

Одним из эффективных способов улучшения композиционных материалов является применение волокнообразных наполнителей, которые обладают по сравнению с полимерной матрицей повышенной прочностью, тем самым приводя к увеличению прочности получаемых композиционных материалов. Именно значительная протяженность волокон обеспечивает возможность их непосредственного участия в перераспределении нагрузки и оказывает армирующий эффект.

В данной работе в качестве альтернативы стекловолокну предложено использовать в качестве наполнителя полимеров базальтовое волокно, сочетающее высокие физико-механические свойства и низкую стоимость. К тому же в Узбекистане налажено производство базальтового волокна.

Для формирования композитов на основе полиэтилена, наполненного базальтовыми волокнами, рубленные волокна на первой стадии совмещались с полиэтиленом в двухшнековом экструдере с дальнейшим литьем под давлением на второй стадии. Так как базальтовое волокно, представляющее собой полярный силикат и алюмосиликат, термодинамически несовместимо с полиэтиленом, применяли в качестве промотора адгезии малеинизированный низкомолекулярный полиэтилен.

Для полиэтиленовых композитов, армированных волокнами, введение связующих добавок (малеинизированный полиэтилен) приводит к улучшению межфазной адгезии, вызывает улучшение некоторых свойств материала. В том случае, если малеиновый ангидрид присоединяется у углеродному скелету полиэтилена, то происходит образование ковалентных эфирных и водородных связей с гидроксильными группами, расположенными на поверхности волокон. Однако структурные особенности межфазных взаимодействий изучены специалистами в меньшей степени и лишь в некоторых работах приводятся данные о морфологических изменениях и особенностях деформации, а также

механизмах разрушения образцов при таком улучшении адгезии [138; С.1286-1294]. При создании композиционных материалов были использованы базальтовые волокна диаметром от 6 до 13 мкм и длиной 140 мкм, обработанные в качестве замасливателя-тетраэтоксисилана. Использование этой системы позволило увеличить адгезию между волокнами и полиэтиленом.

Таблица 3.25
Сравнение физико-механических характеристик композитов при введении базальтового волокна

Состав композиции	Плотность, (при 23 °С), г/см ³	Ударная вязкость, кДж/м ²	σ изгиба, МПа	σ разрыва, МПа	Удлинение, %	Усадка, %
ПЭВП	0,95	50	24	21	750	3
ПЭВП/БВ	1,1	87	45	46	178	2,6
ПЭВП/ТЭС/БВ	1,25	92	48	51	120	2,0
ПЭВП/ПЭМА/ТЭС/БВ	1,2	98	56	62	84	1,8
ПЭВП/Стекловолокно	1,1	86	52	55	88	2

В таблице 3.25 показано сравнение физико-механических характеристик композитов при введении базальтового волокна.

Установлено, что применение БВ позволяет повысить ударную вязкость от 50 для исходного ПЭВП до 98 кДж/м² для композиции; прочность при изгибе (24-56 МПа) возрастает, прочность при разрыве повышается от 21 до 62 МПа для композита с ПЭВП/ПЭМА/ТЭС/БВ.

Кроме того, нами было обнаружено, что композиция ПЭВП/ПЭМА/ТЭС/БВ более эффективна по сравнению с другими композитами на основе полиэтилена.

Результаты проведенных исследований показывают, что наполнение базальтовым волокном позволяет улучшить физико-механические свойства композитов на основе ПЭВП, причем содержание БВ 40% мас.

Изучение физико-механических характеристик композитов на основе полиэтилена при низких температурах и при воздействии УФ излучения

В работе показано, что в результате введения в ПЭВП базальтового волокна при создании композитов удается повысить их морозостойкость.

После выдержки разработанных композиций при -30°С обнаружено, что идет резкое снижение ударной вязкости исходного ПЭВП с 50 до 30 кДж/м². Наименьшее снижение ударной вязкости наблюдается при введении в композицию малеинизированного полиэтилена.

Таблица 3.26
Ударная вязкость композиций на основе ПЭВП и базальтового волокна после выдержки при температуре -30°С 100 суток

Состав композиции	Ударная вязкость, кДж/м ²	
	23 °С	При -30 °С 100 суток
ПЭВП	50	30
ПЭВП/БВ	87	78
ПЭВП/ТЭС/БВ	92	86
ПЭВП/ПЭМА/ТЭС/БВ	98	93
ПЭВП/Стекловолокно	86	81

Таблица 3.27
Изменение ударной вязкости и прочности при изгибе нанокompозитов на основе ПЭВП и базальтового волокна при воздействии УФ излучения при длине волны 290-320 нм при постоянной температуре (25°С) в течение 120 часов

Состав композиции	Ударная вязкость, кДж/м ²		σ, изгиба, МПа	
	До УФ излучения	После УФ излучения	До УФ излучения	После УФ излучения
ПЭВП	50	35	24	19
ПЭВП/БВ	87	75	45	32
ПЭВП/ТЭС/БВ	92	83	48	36
ПЭВП/ПЭМА/ТЭС/БВ	98	87	56	44
ПЭВП/Стекловолокно	86	78	52	40

Обнаружено, что морозостойкость композиционных материалов на основе ПЭВП, наполненных базальтовыми волокнами, изменяется в меньшей степени, чем для исходных композиций.

Значение ударной вязкости для исходного полиэтилена снижается: с 50 до 35 кДж/м², для композита ПЭВП/ПЭМА/ТЭС/БВ с 98 до 87 кДж/м². Композиты на основе ПЭВП, содержащие БВ, сохраняют основные свойства на 90% после воздействия УФ облучения.

Термические и теплофизические характеристики композитов на основе полиэтилена и БВ

Для определения предельного температурного интервала эксплуатации полиэтилена, наполненного базальтовым волокном, были получены термограммы образцов методом дифференциальной сканирующей калориметрии, определена теплостойкость по Вика.

На основании полученных термограмм были определены температуры начала плавления образцов композитов и температуры, соответствующие достижению максимального эндотермического эффекта плавления, энтальпии плавления и теплостойкость по Вика (табл. 3.28).

При использовании в качестве наполнителя 40 мас.% базальтовых волокон наблюдается небольшой прирост температуры начала плавления, однако температуры, соответствующие максимальному эндотермическому эффекту плавления, практически одинаковы для всех рассматриваемых композитов. Поэтому можно принять, что наполнение базальтовыми волокнами приводит к значительному изменению термостойкости полиэтилена. При введении 40 мас.% базальтовых волокон в полиэтиленовую матрицу несколько возрастает теплостойкость по Вика со 136°C до 154°C.

Из таблицы видно, что армирование полиэтилена базальтовыми волокнами не оказывает большого влияния на температуру плавления. Введение базальтовых волокон приводит к небольшому увеличению температуры теплостойкости.

Разработанные материалы исследовались на воспламеняемость методом кислородного индекса. При введении в ПЭВП 40 мас.ч. базальта кислородный индекс возрастает с 19 до 34% об. (табл. 3.29).

Таблица 3.28
Данные дифференциальной сканирующей калориметрии для композитов на основе полиэтилена, наполненного 40 мас. % базальтовым волокном

Состав композиции	T пл, °C	T _{пик} пл, °C	ΔH, энтальпия, Дж/г	Теплостой- кость по Вика, °C
ПЭВП	125	134	182	136
ПЭВП/БВ	130	142	210	141
ПЭВП/ТЭС/БВ	132	145	196	145
ПЭВП/ПЭМА/ТЭС/БВ	134	148	187	150

Таблица 3.29
Влияние базальта на термостойкость и горючесть наполненного полиэтилена.

Состав композиции	Время самостоятельного горения, с	Потеря массы при поджи- гании на воздухе, %	Кислородный индекс, %	Начальная температура деструкции, °C	Коксовый остаток при 700°C, %	Теплостойкость по Вика, °C
ПЭВП	240	58	19	280	18	136
ПЭВП/БВ	110	26	24	286	37	148
ПЭВП/ТЭС/БВ	102	22	28	289	41	152
ПЭВП/ПЭМА/ТЭС/БВ	95	19	34	295	46	154

Наполнение полиэтилена базальтовым волокном снижает время самостоятельного горения более чем в два раза, по сравнению с ненаполненным полиэтиленом, а также уменьшаются потери массы при поджигании на воздухе. Все показатели горючести изменяются аддитивно содержанию базальта, являющегося негорючим материалом.

ГЛАВА IV. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС ИЗГОТОВЛЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

4.1. Получение полимерных композиционных материалов смешением компонентов

При создании новых материалов главной задачей является *улучшение комплекса физико-механических свойств*. При этом основной показатель свойств – сопротивление материала разрушению. Самое высокое значение прочности характерно для систем с идеальной или близкой к идеальной структурой, а реальное значение прочности намного ниже. Не имея возможности реализовать на практике прочность идеальных структур, ученые с давних пор идут по пути улучшения свойств реальных, доступных материалов. Во многих случаях наряду с повышением прочности при создании композитов ставят задачу повышения модуля упругости, характеризующего жесткость материала, повышения теплостойкости, стойкости к удару, химической, масляной, бензостойкости, улучшения перерабатываемого, внешнего вида или размерной стабильности изделий и т.д.

В ряде случаев ПКМ создают с целью расширения *ассортимента доступных материалов или расширения сырьевой базы*.

Все более важной становится роль ПКМ при *переработке промышленных и бытовых отходов пластмасс*. Переработка вторичного полимерного сырья в новые изделия будет развиваться в основном путем создания ПКМ.

Создание ПКМ в последние годы рассматривается как основной путь получения новых материалов с улучшенными свойствами.

Возможности полимерных композиционных материалов (ПКМ) чрезвычайно широко благодаря неисчерпаемой вариативности их составов, многообразию полимеров и наполнителей, способам их модификации и взаимораспределения.

Способы получения полимерных композитов определяются как типом наполнителя (волокнистый, порошкообразный), так и агрегатным состоянием полимера (жидкий или твердый) [159]

В зависимости от этого используют для введения *дисперсных наполнителей* способы получения ПКМ, включающие стадию изготовления так называемых пресс-порошков либо мокрым методом, например пропиткой смолами, либо сухим методом, например вальцеванием. Для введения *волоконистых наполнителей*

используют методы пропитки, промазки или ранее полученные препреги.

Одним из нежелательных явлений, наблюдающихся при изготовлении композитов, являются *усадочные процессы*. Процессы полимеризации, поликонденсации и отверждения всегда сопровождаются уменьшением объема. Такое уплотнение при переходе от мономера или олигомера к полимеру связано с сокращением межмолекулярных расстояний от 3-4 до ~1,54 Å (длина валентных связей). Например, при полимеризации непредельных соединений на каждый моль мономера объем уменьшается примерно на 20 см³. Изменение объема связующего в процессе переработки может привести к искажению формы изделия и возникновению внутренних напряжений, которые губительно сказываются на прочностных характеристиках изделия. Лишь при использовании связующих с минимальной усадкой могут быть получены высококачественные композиционные материалы.

Другой серьезный недостаток использования жидких олигомерных соединений состоит в том, что вязкость связующего в процессе получения композиционных материалов резко возрастает. Поэтому для обеспечения равномерного распределения наполнителя в массе связующего приходится ступенчато повышать давление формования.

Отмеченные недостатки свойственны традиционному методу получения композитов – *смешению*. Этот метод успешно применяют во всех случаях, когда степень наполнения полимера не слишком велика (до 50%). При более высоких степенях наполнения неизбежно появляются неоднородность и неравномерность распределения армирующей добавки в полимерной матрице.

Указанных недостатков можно избежать с помощью нового способа получения композиционных материалов, разработанного в 80-х годах XX века под руководством академика Н.С.Ениколопова. Специфика *нового метода получения ПКМ* состоит в том, что наполнитель сначала обрабатывают инициатором полимеризации (газообразным или жидким), который адсорбируется на поверхности частиц неорганического наполнителя. Затем подготовленный наполнитель обрабатывают газообразным или жидким мономером и на поверхности частиц наполнителя начинается полимеризация, в результате которой они образуют полимерной пленкой, словно шубой. После достижения нужной толщины пленки полимеризацию обрывают добавлением

ингибитора. Таким способом удалось получить термопласты с содержанием минеральных наполнителей до 90-95%. Для создания полимерной матрицы рекомендуется использовать самые дешевые и доступные мономеры: этилен, пропилен, бутадиен, винилхлорид, стирол.

Этот метод получения ПКМ, названный *полимеризационным наполнением*, позволяет получать качественно новые материалы. Их основное отличие от традиционных – исключительная равномерность и однородность распределения наполнителя в массе полимерного связующего, так как газообразный или жидкий мономер смешивается с мелкодисперсным порошком наполнителя намного легче, чем высоковязкий олигомер или полимер. В результате каждая минеральная частица становится «укутанной» однородной пленкой полимера, при этом достаточно часто макромолекулы химически связаны с поверхностью наполнителя. Традиционный способ получения ПКМ не позволяют получать материалы такого рода.

Таким образом, в настоящее время основными способами получения композиционных материалов являются смешение и полимеризационное наполнение.

В основе получения многих видов полимерных композиционных материалов лежит процесс смешения.

Смешение – это процесс, уменьшающий композиционную неоднородность системы, в результате чего она становится более однородной.

Виды процессов смешения разнообразны: это смешение через расплав, когда в расплав вводятся жидкие или твердые порошкообразные добавки; смешение двух жидких компонентов (олигомеры, расплавы полимеров); смешение порошков и т.п. Предварительно все ингредиенты должны быть соответствующим образом подготовлены: измельчены, высушены, нагреты, аппретированы и т.д.

Подготовка компонентов ПКМ к смешению.

Сушка

Избыточная влага приводит к увеличению пористости, появлению пузырей (особенно в пленке), деструкции и ухудшению физикохимических свойств.

Сушка ингредиентов в хорошо организованном производстве не требуется. Порошкообразные наполнители, красители, концентраты, гранулированные или порошкообразные полимеры

поступают в упакованном виде, предохраняемом от увлажнения, а технологический процесс организован так, что после растаривания материалы в процессе движения со склада к оборудованию не успевают поглотить излишнее количество влаги. Некоторые виды экструдеров снабжены вакуумным отсосом летучих продуктов непосредственно из расплава, что позволяет удалять избыток влаги и выделяющиеся при переработке летучие вещества.

Сушку осуществляют в тех случаях, когда наличие влаги заметно ухудшает свойства изделий для чего применяют барабанные, шнековые, ленточные вакуум-сушилки, а также сушилки с кипящим слоем периодического и непрерывного действия. Сушку ведут при максимально возможной температуре, при которой не происходит слипания гранул или частиц порошка. При повышенной влажности в цехе имеется подогрев непосредственно в загрузочном бункере для предотвращения конденсации и адсорбции влаги, а также для интенсификации процесса переработки.

Сушка термопластов ведется до содержания влаги в сотые доли процента. К числу наиболее чувствительных к присутствию влаги термопластов относятся ПА, ПЭТФ, ПК.

Допустимое *содержание влаги в порошках реактопластов* может достигать 2-4,5%. Реактопласты досушиваются в процессе предварительного подогрева и таблетирования.

Гранулирование

Гранулирование термопластов производится при их компаундировании – введении ингредиентов (стабилизаторов, красителей и их концентратов, наполнителей и т.п.), резе при совмещении разных марок одной и той же пластмассы, при переработке отходов.

В основном этот процесс проводится на заводах по синтезу пластмасс. В зависимости от способа гранулирования гранулы имеют форму чечевицы, цилиндра, куба или пластинок. Осуществляют процесс на экструдерах с относительно коротким шнеком. Расплав продавливается через гранулирующую головку, в которой имеются каналы, через которые и выходят струи расплава. Вращающийся нож или (чаще) несколько ножей срезают выходящие струи. Слипание предотвращается охлаждением срезаемых гранул током сжатого воздуха, паровой водой или воды. В последнем случае гранулы сушат. Число ножей, частоту их вращения и скорость подачи расплава через отверстия головки

подбирают так, чтобы обеспечить необходимый размер гранул. Обычный размер гранул 1,5-3 мм, могут быть и более крупные гранулы – 2-5 мм.

Форма гранул влияет на качество запитки оборудования и на производительность процесса, что видно на примере экструзии полиэтилена (табл. 4.1).

Таблица 4.1
Производительность экструдера в зависимости от формы гранул полиэтилена и его насыпной плотности

Форма гранул	Насыпная плотность, кг/м ³	Производительность, кг/ч
Обрезки произвольной формы	300	1,73
Кубики	440	3,16
Цилиндры	500	3,30
Чечевицеобразные гранулы	550	3,48

Маловязкие расплавы (типа ПА) после выхода из головки гранулятора поступают на приемное (тянущее) устройство и в виде затвердевших жгутов подаются на резку. Так гранулируют блочный ПС, АБСпластик, ПЭТФ, ПЭВП.

При получении композиционных материалов непосредственно в экструдере последний снабжается гранулирующей головкой, и операции смешения и гранулирования совмещаются.

Термореактивные полимеры гранулируют путем механического уплотнения при оптимальной температуре. Основным элементом грануляции здесь являются валки с выступами и впадинами. При вращении валков порошок попадает во впадины и спрессовывается входящими в них выступами.

4.2 Обработка поверхности наполнителя

Одна из возможных классификаций взаимодействия полимернаполнителя выглядит следующим образом:

- простая механическая смесь наполнителя с неполярным полимером обеспечивает простое разбавление и снижение прочности композита;
- смачивание поверхности наполнителя полимером улучшает взаимодействие и, соответственно, свойства композита;
- физический контакт фаз дает еще больший эффект;
- химические связи на границе фаз – идеал, к которому следует стремиться.

Среди физико-химических явлений, происходящих на границе раздела фаз наполнитель-полимер, особое место отводят *смачиванию*. Хорошее смачивание поверхности наполнителя связующим – одно из необходимых условий создания ПКМ с высокими прочностными характеристиками.

Смачивание одного тела другим термодинамически определяется соотношением поверхностных натяжений (свободных поверхностных энергий) этих тел. Все твердые материалы можно условно разделить на две большие группы: материалы с высокой и низкой поверхностной энергией, отличающиеся по способности смачиваться.

Материалы с *высокой поверхностной энергией*, к которым относятся такие наполнители, как металлические, угольные и стеклянные волокна, как правило, хорошо смачиваются и адсорбируют органическое полимерное связующее. Известны и наполнители с *низкой поверхностной энергией* и плохой смачиваемостью – это полимерные волокна.

Для достижения достаточной смачиваемости полимером поверхности наполнителя можно использовать два приема.

Первый состоит во введении в полимер поверхностно-активных веществ, обеспечивающих смачивание.

Второй прием заключается в специальной обработке волокон, приводящей к более сильному взаимодействию связующего с волокнистым наполнителем (аппретирование).

Большинство технологий уверено, что хороший контакт наполнителя с полимером всегда является фактором, способствующим улучшению свойств композита. Установлено, что *свежеобразованная поверхность твердых минералов обладает высокой поверхностной энергией*. В патентной литературе неоднократно предлагались технологические приемы, позволяющие сочетать размалывание минералов в шаровых, струйных мельницах или дезинтеграторах со смешением их с полимерами. Однако эффективность методов физической активации спорна, а невоспроизводимость результатов достаточно высока. Вероятно, ведущая роль в наблюдаемых эффектах принадлежит влаге и определяется степенью удаления поверхностной влаги.

Влага существенно влияет на величину угла смачивания между поверхностью наполнителя и полимерной матрицей. На примере волокнистых и пластинчатых наполнителей неоднократно было показано наличие корреляции между углом смачивания, методом

обработки поверхности и прочностными свойствами композита. Такие измерения были проведены для слюды и полипропилена. Значения поверхностной энергии слюды (около 200 кДж/м²) и полипропилена (29 кДж/м²) настолько различаются, что должны обеспечивать сильное взаимодействие. Однако из-за адсорбции влаги из воздуха величина поверхностной энергии слюды снижается до 30 кДж/м². Угол смачивания (характеристика поверхностного натяжения при смачивании полимера какой-либо жидкостью) при этом возрастает с 12,5 до 61°, а обработка силикатами и другими «совмещающими агентами» позволяет значительно снизить его.

Прямых измерений угла смачивания для дисперсных наполнителей провести нельзя, но использование дополнительно подсушенного наполнителя обычно дает положительный результат. Но удаление адсорбированной влаги с поверхности наполнителя требует его нагрева до температур 300-400°C, что достаточно сложно.

Наибольшее распространение получила техника введения в композиты аппретов для улучшения взаимодействия наполнителя с полимером. Детальный анализ механизма взаимодействия аппретов с наполнителем и полимерной матрицей в большинстве случаев весьма сложен.

Жирные кислоты и их соли традиционно вводят в некоторые термoplastы для улучшения технологических свойств при переработке в качестве «смазки». Они оказались также эффективны в композициях мела с ПВХ, так как понижают вязкость расплава и тем самым повышают текучесть при переработке.

В композициях неполярных полимеров с карбонатами, каолином и другими минералами распространение получили *стеараты*, которые способствуют дезагрегации наполнителя и заметно улучшают механические свойства ПКМ при добавлении в количестве 0,5-2%.

С этой же целью в композиции ПВХ с мелом и каолином вводят *воск* и *низкомолекулярные полиолефины*. Если температура плавления этих добавок несколько ниже, чем у матрицы, то они в большей степени способствуют улучшению диспергирования наполнителя.

Для ряда систем, например карбонаты-ПВХ, слюда-полипропилен, эффективными оказались добавки *хлорированных парафинов*. Механизм их действия в конкретных системах, по-

видимому, различен, так как в первом случае они способствуют повышению ударной вязкости, а во втором – прочности при изгибе.

Малеинаты восков полипропилена оказались эффективны для увеличения жесткости и прочности композитов слюды с полипропиленом, так как улучшают смачивание полимером частиц наполнителя.

Наиболее универсальными аппретирующими добавками являются *силановые аппреты и органические титанаты*.

Первоначально их разрабатывали для стеклонанополненных полимеров, в основном ненасыщенных полиэфиров. Изменение типа силанольного аппрета приводит к изменению характеристик композита, что иллюстрируется значениями прочности при изгибе стеклонанополненных полиэфиров (МПа): без аппрета – 386, в присутствии винилсилана – 503, катионного силана – 620, винилбензилсилана – 623. Каждая пара наполнитель – матрица требует специального аппрета для реализации определенного комплекса свойств (табл. 4.2).

Таблица 4.2
Важнейшие типы промышленных силановых аппретов

Тип силана	Структурная формула	Применение
Катионсодержащее производное винилбензилсилана	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}^+\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	Для всех связующих
Винил-три(β-метоксизетоксисилан)	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si}(\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3)_3$	Для ненасыщенных полиэфиров
Винилтриацетоксисилан	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si}(\text{OOC}-\text{CH}_3)_3$	
γ-Метакрил-оксипропилтриметоксисилан	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COO}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	
Аминопропилтриметоксисилан	$\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	Для эпокси-ных и фенол-формаль-дегидных смол, полиамидов
γ-(β-Аминоэтил)аминопропил-триметоксисилан	$\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	

γ -Глицидоксипропил-триметоксисилан	$(\text{CH}_2\text{CHO})\text{-CH}_2\text{-O-}(\text{CH}_2)_3\text{-Si}(\text{OCH}_3)_3$	Практически для всех связующих
γ -Меркаптопропилтриметоксисилан	$\text{HS-}(\text{CH}_2)_2\text{-Si}(\text{OCH}_3)_3$	
γ -Хлорпропилтриметоксисилан	$\text{ClCH}_2\text{-}(\text{CH}_2)_2\text{-Si}(\text{OCH}_3)_3$	Для эпоксидных смол

В 1975 г. на мировом рынке появились и стали конкурентами силиновым аппретам титанаты, а затем и органические цирконаты. Все они используются как в наполненных пластмассах, так и в резинах.

Органические группы органосилана могут взаимодействовать с матрицей, образуя привитые сополимеры или взаимопроникающие сетки. Для большей эффективности силиновое соединение должно иметь оптимальные свойства, включая водорастворимость, смачиваемость смолой поверхности, каталитическую активность реакционной группы. Эта схема кажется убедительной при обработке наполнителей и наличии матрицы, способной химически взаимодействовать с органосиланами. Но, если матрица относится к полиолефинам или эластомерам, такие связи не образуются и объяснить комплекс положительных свойств образований привитого сополимера нельзя. Гипотеза создания гибкого эластичного слоя, снижающего напряжения при термической усадке, неприемлема, т. к. содержание силана слишком мало (0,5-1,0% от содержания наполнителя).

Исследование влияния различных типов органосиланов на свойства ПКМ на основе каолина (20% об.) и ПЭ высокой плотности показало, что, вероятно, органосиланы способны создавать градиентные структурные слои, включая полимерные структуры (табл. 4.3).

Таблица 4.3
Свойства ПКМ на основе каолина и полиэтилена высокой плотности

Вид силана	Механизм действия силана	Прочность при изгибе, МПа
Без обработки	—	369
Винилсилан	Прививка к матрице	379
Метакрилатсилан	Взаимопроникающая сетка	483

Интересно, что возможность образования химических связей с матрицей оказалась наименее эффективной.

Среди других аппретов известен *метакрилатхромовый комплекс*, разработанный фирмой «Du Pont» (США), *органические титанаты* и *алкокси- и фосфатоцирконаты*. Согласно рекламным объявлениям, они улучшают диспергируемость, снижают вязкость расплава композита, улучшают смачивание, повышают гидрофобность. По сравнению с органосиланами органические титанаты обладают большей термостабильностью и стойкостью к сольволизу. Обработанный ими наполнитель не нужно подсушивать. Ниже (табл. 4.4) приведен типичный «рекламный» пример эффективности органоцитанатов — влияние способа обработки на свойства ПКМ полипропилен (75%) — графит (25%):

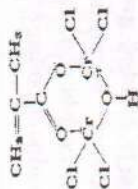
Таблица 4.4
Свойства ПКМ на основе графита и полипропилена

Вид аппрета	Количество аппрета, %	Прочность при разрыве, МПа
Без обработки	0,0	29
Винилсилан	0,3	41
Фосфатоорганотитанат	0,3	21

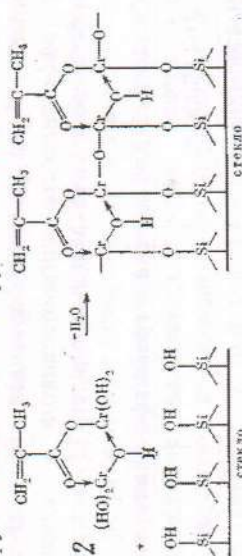
Оптимальная концентрация аппрета — около 0,3-0,5% от массы наполнителя — примерно соответствует образованию монослоя при взаимодействии с гидроксильными группами. Смачивающие агенты (например, воски с функциональными группами) используют в количестве 0,5-2% от массы наполнителя. Комбинируя их с органосиланами и другими аппретами, часто удается добиться синергического эффекта.

Неполярные смачивающие агенты (олигомеры полиэтиленоксида, атактический полипропилен, жидкие силиконовые каучуки) вводят путем механического смешения с сухим, а затем расплавленным полимером. Эффективные их количества составляют 1-5% в зависимости от типа модификатора.

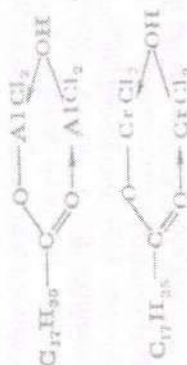
В качестве универсального аппретирующего агента благодаря способности образовывать прочные связи с полимерами, содержащими разнообразные полярные группы, используется аппрет под фирменным названием «волан» — *хромовый комплекс метакриловой кислоты*:



Структурная формула этого соединения позволяет предположить, что на первой стадии его контакта со стекловолокном происходит гидролиз хромосил-хлоридных групп водой, адсорбированной на поверхности стекловолокна. Образующийся гидроксилсодержащий хромовый комплекс далее легко реагирует с силанольными группами стекла:



По механизму, близкому к описанному, протекает присоединение к поверхности стекловолокна алюминий-содержащих аппретов.



Смесь алумолана и хромолана

Американские исследователи предложили использовать в качестве аппретов фосфорорганические соединения, которые образуют с поверхностью стекла связи типа:



Достоинства таких аппретов состоят в том, что стеклопластики на основе обработанных ими волокон и эпоксидных смол обладают,

вопервых, хорошей водостойкостью, связанной с наличием групп $\text{P}=\text{O}$, а во-вторых, повышенной устойчивостью к действию солнечных лучей, обусловленной группами $\text{Si}-\text{O}-\text{P}$.

4.3 Получение изделий ПКМ

Дисперсно-наполненные полимеры в зависимости от вязкости, параметров структуры и вида изделий перерабатывают методами литья под давлением и без давления (заливки), экструзии, каландрования, прессования и другими методами.

Заготовки ПКМ – полимеры, нанесенные на ткань, волокна, бумагу методом пропитки, промазки (вручную кистью) или напылением (распылением), далее выкладывают в формы и получают изделия различной конфигурации методами, основными из которых являются

- контактное формование;
- формование с эластичной диафрагмой;
- формование давлением;
- прессование в формах; намотка; пултрузия.

Различная укладка слоев пропитанной ткани позволяет управлять параметрами структуры и свойствами композитов. Меняя схему армирования, удается получить изотропные и анизотропные листовые материалы и изделия. Распределение непрерывного волокнистого наполнителя в изделии зависит от схемы намотки. Выбор схемы армирования (наполнения) осуществляется на основе анализа работы изделия в условиях эксплуатации. Содержание наполнителя в изделиях, полученных методами намотки и протяжки, достигает 45-90% (об.).

Применимость перечисленных методов получения изделий из ПКМ определяется множеством факторов, в том числе формой и габаритами изделий, их количеством, производительностью технологического процесса, физическими параметрами процесса, требованиями, предъявляемыми к изделию (прочность, точность и др.).

Некоторые технологические приемы получения ПКМ методом смешения, позволяющие достичь равномерного распределения компонентов, рассмотрены ниже.

Смешение с малым количеством добавок

При введении малого количества добавки, которое иногда может составлять доли процента или несколько процентов (красители, стабилизаторы, отвердители и т.п.), чтобы добиться ее

равномерного распределения, прибегают к предварительному получению концентратов.

Так, при необходимости ввести 0,1% красителя в полимер отдельно готовят 10-30%-й концентрат красителя (в том же полимере). Расчетное количество концентрата вводят в исходный полимер, получая его равномерное окрашивание.

В ряде производств удобнее получать пасту красителей (пигментов), стабилизаторов, поробразователей и т.п. В этом случае применяют краскотерки, где вводимый ингредиент на валах, достаточно плотно прилегающих друг к другу, диспергируется (растирается) в пластификаторе. Паста содержит таким образом, минимум два ингредиента — диспергируемую добавку и пластификатор. Как в пасту, так и в концентраты часто вводят поверхностно-активные вещества (ПАВ), если вводимая добавка диспергируется, но не растворяется полностью в концентрате.

Смешение полимеров

Полимеры в подавляющем большинстве своим нерастворимыми друг в друге, однако их смеси являются дисперсиями частиц, а не волокон одного полимера в матрице другого.

При смешении полимеров *важен порядок введения компонентов*: наилучшее смешение достигается при введении маловязкого полимера в более вязкий, если не может быть обеспечено равенство вязкостей.

Закономерности смешения полимеров показывают, что для достижения максимальной дисперсности, т.е. получения однородной смеси, необходимо *выбирать компоненты с близкими значениями вязкости*.

Этого можно достичь, прежде всего, путем выбора марочного ассортимента с целью сближения значений показателя текучести расплава (ПТР) смешиваемых полимеров. При этом необходимо учитывать, что требуется не просто равенство ПТР, а равенство в условиях получения смеси. Поскольку вязкость зависит от температуры и скорости сдвига (частоты вращения ротора смесителя), то равенство показателей ПТР_A и ПТР_B полимеров А и Б соответственно, обеспеченное по паспортным данным, может не соблюдаться при условиях смешения. Например, полистирол, более вязкий, чем полиэтилен, при 140°C, может оказаться менее вязким при 200°C, так как вязкость его падает с повышением температуры

быстрее, чем вязкость ПЭ (сравните энергии активации вязкого течения).

Если различие в ПТР велико и изменить его выбором соответствующей марки полимера невозможно, то следует регулировать ПТР введением селективных пластификаторов, концентрирующихся в высоковязком полимере, или введением наполнителей в маловязкий полимер. Если при этом все-таки не достигается равенство ПТР_A и ПТР_B, то смешение ведут постепенно, *добавляя маловязкий полимер к более вязкому, даже если маловязкий полимер преобладает в смеси*.

Можно интенсифицировать диспергирование введением межфазных добавок (дифильных веществ полимерного характера) типа ПАВ. Это, в частности, привитые и блок-сополимеры тех гомополимеров, из которых получают смесь. Такие добавки действуют как диспергаторы.

При интенсивном перемешивании, когда развивается заметная термомеханодеструкция, привитые и блок-сополимеры могут образоваться в процессе смешения путем рекомбинации макрорадикалов смешиваемых полимеров. Это также увеличивает эффект диспергирования полимера в полимере.

Диспергирующее смешение

При введении порошкообразных наполнителей в расплав полимера часто оказывается, что вводимые порошки содержат агрегаты частиц. Частицы в агрегате обычно связаны адсорбционными силами, достигающими порой значительной величины и обеспечивающими высокую прочность связи в агрегатах.

Задача диспергирующего смешения — разрушить агрегаты и статистически равномерно распределить составляющие их частицы по объему полимера.

Установлено, что чем выше *вязкость среды*, тем эффективнее идет распад агрегатов. Поэтому, понижая до определенного предела температуру расплава (рост вязкости) или уменьшая зазор, где движется расплав, или увеличивая частоту вращения ротора смесителя, можно интенсифицировать диспергирующее смешение.

Введение ПАВ и других веществ, способствующих ослаблению связей в агрегатах, облегчает их распад. Так, незначительное увлажнение технического углерода облегчает его смешение с расплавом полиэтилена.

При очень прочной связи в агрегатах идут по пути создания концентратов, при получении которых обеспечивается высокая вязкость системы и облегчается деагрегация с последующим разбавлением концентрата расплавом полимера.

Частое изменение направления движения расплава также способствует разрушению агрегатов, наиболее прочные из которых имеют тенденцию к ориентации в направлении сдвига и могут разрушаться лишь при изменении направления сдвига.

Смешение порошков

Смешение сыпучих материалов (порошков и гранул) осуществляется множеством разных способов, основанных на изменении направления и скорости перемещения массы. Достижимый эффект тем выше, чем меньше различаются сыпучие компоненты по плотности, размеру и форме частиц.

Эффективно смешение в кипящем слое (продув сжатого воздуха через слой смешиваемых порошков), причем смесительный эффект увеличивается, если центральная часть аппарата пропускает меньше воздуха, чем по краям, что в целом усиливает циркуляцию всей массы.

Смешение также проводят с помощью шнекового смесителя или с помощью смесителя типа «пьяная бочка» (рис. 4.1). В заводской практике смесители последнего типа (а также их разновидности) получили широкое распространение благодаря простоте и эффективности за счет перемещения сыпучих материалов в двух направлениях — радиальном и осевом.

Смешение порошков, сильно различающихся по размерам частиц (так называемое опудривание), осуществляют в скоростных смесителях с Z- или X-образными лопастями.

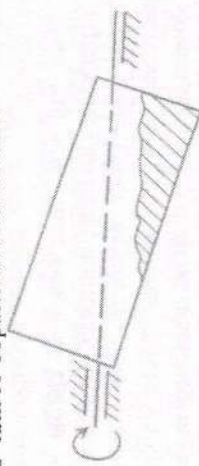


Рис. 4.1. Схема смешения в аппарате типа «пьяная бочка»

Оценка качества смешения

Смешение — это процесс получения однородной смеси из исходной неоднородной. Конечная однородная смесь характеризуется статистически случайным распределением компонентов. Поэтому понятие качества смешения — относитель-

ное, его можно правильно оценить, только если известно назначение смеси.

Как правило, ни одно вещество не диспергируется при смешении с образованием частиц одинакового размера, поскольку порошки, состоящие из практически монокристаллических частиц, агрегированы, и наличие агрегатов в смеси приводит к широкому распределению по размерам частиц, видимых в микроскоп. Электронные микрофотографии дают возможность рассчитать как средний размер частиц, так и разброс по размерам (вплоть до построения кривой распределения).

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

Техническая характеристика экструдера представлена в таблице 4.5

Таблица 4.5
Техническая характеристика лабораторного экструдера

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

Для получения стандартных образцов композитов на основе политилена использована литейная машина.

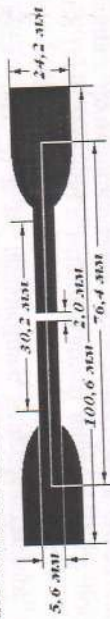


Рис.4.2. Основные параметры лопатки для механических испытаний на разрыв

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

длиной 100,6 мм, шириной 5,6 мм и высотой 2,0 мм с точностью до 0,3 мм.

Для изготовления изделий из ПКМ на основе термопластичного связующего – полиэтилена и дисперсных наполнителей определены параметры технологического процесса и разработана технологическая схема (рис. 4.3.).

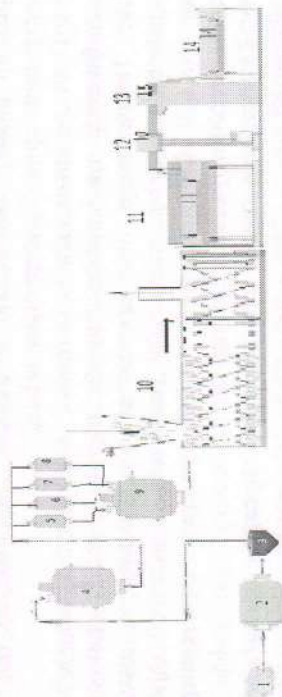


Рис. 4.3. Технологическая схема изготовления изделий из дисперсно-наполненного полиэтилена: 1 – сырьё; 2 – шаровая мельница; 3 – вибросито; 4 – смеситель; 5 – гранулятор; 6 – гранулятор; 7 – гранулятор; 8 – гранулятор; 9 – смеситель; 10 – гранулятор; 11 – литневая машина; 12 – деталь-приёмник; 13 – станок механической обработки; 14 – стол контроля готовой продукции.

Технологический процесс изготовления деталей функционального назначения отличается вариативностью стадий подготовки сырья, который предполагает измельчение базальтовой ваты или минерального материала базальта, вермикулита, wollastonita в шаровой мельнице (поз. 1), последующий рассев дисперсного наполнителя с отделением фракции частиц с размером ≤ 1 мкм на вибросите (поз. 2) и их дальнейшее непосредственное использование в качестве наполнителя, с загрузкой дисперсного материала в дозатор (поз. 5); либо с модификацией наполнителей посредством смешения с функциональными компонентами в смесителе (поз. 3), сушкой (поз. 4) и загрузкой в дозатор (поз. 5). Частицы отходов с размером > 1 мкм поступают на повторное измельчение в дробилку (поз. 1).

ВЫВОДЫ

1. Показана возможность создания композиционных материалов с комплексом улучшенных технологических и эксплуатационных характеристик на основе ПЭВП и ПЭНП с введением нанодобавок различной формы и концентраций.
2. Показано, что использование низкомолекулярного маленизированного полиэтилена способствует улучшению совместимости и распределению нанодобавок в ПЭВП и ПЭНП, что приводит к повышению эксплуатационных характеристик композитов, а также к улучшению их тепло- и термомеханических свойств.
3. Показано, что наполнение ПЭВП и ПЭНП слоистыми силикатными нанодобавками приводит к повышению устойчивости композиционных материалов к воздействию ультрафиолетового излучения и низких температур.
4. Обнаружена экстремальная зависимость релаксационных свойств нанокompозитов от степени наполнения добавками и концентрации модификаторов. При этом высокие релаксационные свойства и модуль упругости при сжатии наблюдаются при введении в ПКМ модификатора ПЭМА. Введение модификатора в нанокompозиты несколько уменьшает значение модуля упругости при сжатии.
5. Установлено, что введение вермикулита, базальта, wollastonita в количестве 30 масс.% в ПЭ приводит к увеличению теплоустойчивости композиции. Рекомендовано использование базальтовых волокон местного производства в качестве эффективного наполнителя при получении теплоустойчивых полимерных компаундов.
6. Рекомендованы в производство полученные нанокompозиты на основе полиэтилена, обладающие комплексом улучшенных технологических и физико-механических свойств.
7. Показана возможность создания композитного материала на основе полиолефина / маленизированного полиолефина / дисперсной органоглины с улучшенными эксплуатационными свойствами.
8. На основании проведенных исследований получены новые материалы на основе местных полиолефинов с повышенными тепло-, термо- и физико-механическими свойствами.

СОКРАЩЕНИЯ И ОБОЗНАЧЕНИЯ

ПЭ	полиэтилен
ПП	полипропилен
ИК	инфракрасная спектроскопия
ПЭМА	малеинизированный полиэтилен
ТЭС	тетраэтоксисилан
ТЭАС	татреэтиламмоний стеарат
БТ	базальт дисперсный
БВ	базальтовое волокно
ВК	вермикулит
ВТ	воластонит
ПЭВП	полиэтилен высокой плотности
ПЭНП	Полиэтилен низкой плотности
ПВХ	повинилхлорид
ДТА	дифференциально-термический анализ
ТГА	термогравиметрический анализ
ДСК	дифференциальная сканирующая калориметрия
ТМА	термомеханический анализ
РФА	рентгенофазовый анализ

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gorrasi Guiliana, Sarno Maria, Di Bartolomeo Antonio, Sannino Diana, Ciambelli Paolo, Vittoria Vittoria Incorporation of carbon nanotubes into polyethylene by high energy ball milling: morphology and physical properties // Polym. Sci. B N 5, 2007, т.45, С.597-606
2. Мамбиш С.Е. Карбонаты кальция в полиолефинах // Пласт. массы N 5, 2008, С.3-6
3. Haurie Laia, Fernandez Ana Ines, Velasco Jose Ignacio, Chimenos Josep Maria, Cuesta Jose-Marie Lopez, Espiell Ferran. Thermal stability and flame retardancy of LDPE/EVA blends filled with synthetic hydromagnesite/aluminium hydroxide/montmorillonite and magnesium hydroxide/aluminium hydroxide/montmorillonite mixtures // Polym. Degrad. and Stab. N 6, 2007, т.92, С.1082-1087
4. Кахраманов Н.Т., Кахраманлы Ю.Н., Фараджев Г.М. Свойства наполненных кристаллических полимеров // Азерб. хим. ж. N 2, 2007, С.135-141
5. Степанова И.В., Панин С.В. Влияние добавок наноструктурных порошков и волокон на структуру и свойства сверхвысокомолекулярного полиэтилена // Физика и химия высокоэнергетических систем, 2008, С.138-140
6. Герасин В.А., Антипов Е.М., Меркович Е.А. Разработка методов получения полимер-силикатных нанокомпозитов и их свойства // Материалы конференции 9 Международного форума "Высокие технологии XXI века", Москва, 2008, С.16-18
7. Герасин В.А., Гусева М.А., Меркалова Н.Д., Гаришин О.К., Свистков А.С., Антипов Е.М. Создание полимер-силикатных нанокомпозитов. Структура и деформационные свойства // Новые полимерные композиционные материалы, 2008, С.97-100
8. Gao Jie-Feng, Li Zhong-Ming, Meng Qing-jie, Yang Qi CNTs / UHMWPE composites with a - two dimensional conductive network // Mater. Lett. N 20, 2008, т.62, С.3530-3532
9. Rezanejad Sayena, Kokabi Mehrdad Shape memory and mechanical properties of cross-linked polyethylene / clay nanocomposites // Eur. Polym. J. N 7, 2007, т.43, С.2856-2865
10. Соловьева С.В. Методы физической модификации полиэтилена средней плотности с целью повышения прочности и износостойкости // Физика и химия высокоэнергетических систем, 2008, С.136-137

11. Гусева М.А., Герасин В.А., Ребров А.В., Антипов Е.М., Свиштов А.Л., Гаришин О.К., Сагитова Е.А., Прохоров К.А. Сравнительное исследование структурных механизмов формирования свойств полиэтилена и нанокмппозитов на его основе // Всероссийская конференция по физической химии и нанотехнологиям "НИФХИ-90" (с международным участием), посвященная 90-летию Карповского института, Москва, 10-14 нояб., 2008, С.22
12. Brito Gustavo F., De Oliveira Amanda D., Araujo Edcléide M., De Melo Tomas J. A., Barbosa Renata, Ito Edson N. Nanocompositos de polietileno/argila bentonita nacional: Influencia da argila e do agente compatibilizante PE-g-MA nas propriedades mecanicas e de inflamabilidade // Polim.: cienc. e tecnol. N 2, 2008, т.18, С.170-177
13. Коляда С.Ю., Слоква А.В., Баштаник П.И. Исследование процесса переработки композитов, армированных поливолоконным наполнителем // 5 Международная научно-практическая конференция: Trans - Mech - Art - Chem, Москва, 2008, С.112-114
14. Pessey D., Bahlouli N., Ahzi S., Khaleel M.A. Влияние скорости при малых деформациях на механический отклик композитов на основе полипропилен // Высокомолекул. соед. N 6, 2008, т.50, С.1051-1059
15. Bilotti E., Fischer H. R., Peijs T. Polymer nanocomposites based on needle-like sepiolite clays: effect of functionalized polymers on the dispersion of nanofiller, crystallinity, and mechanical properties // J. Appl. Polym. Sci. N 2, 2008, т.107, С.1116-1123
16. Diagne M., Gueye M., Dasilva A., Tidjani A. Comparative photo-oxidation under natural and accelerated conditions of polypropylene nanocomposites produced by extrusion and injection molding // J. Appl. Polym. Sci. N 6, 2007, т.105, С. 3787-3793
17. Суровцев А.Б., Михина А.А., Спорягин Э.А., Штефан Ю.В. Композиционные материалы на основе полипропилен и дисперсного тканого наполнителя // Вопр. химии и хим. технол. N 1, 2008, С.112-114, 186, 192, 196
18. Zanoaga Madalina, Darie Raluca Nicoleta L'usinage en masse fondue et caracterisation des nanocomposites a base de polypropylene // Actes du 5 Colloque franco-roumain de chimie appliquee (COFRoCA - 2008), Bacau, 25-29 juin, 2008, 2008, С.255
19. Vilaseca F., Mendez J.A., Lopez J.P., Vallejos M.E., Barbera L., Pelach M.A., Turon X., Mutje P. Recovered and recycled Kraft fibers as

reinforcement of PP composites // Chem. Eng. J. N 1-3, 2008, т.138, С.586-595

20. Yang Yong, Wen Li-xiong, Chen Jian-feng Нанокмппозит SiO₂/CaCO₃ в качестве наполнителя для модификации механических свойств полипропилен // Gaofenzi sailiao kexue yu gongcheng N 6, 2006, т.22, С.130-133

21. Song Ping'an, Zhu Yan, Tong Lifang, Fang Zhengping C[60] reduces the flammability of polypropylene nanocomposites by in situ forming a gelled-ball network // Nanotechnology N 22, 2008, т.19, С.225707/1-225707/10

22. Zhou Shufen, Yang Qi, Zhu Hong, Liu Lihui, Feng Yanlong, Liu Hongmin Влияние наполнителей на кристаллизацию полипропилен // Suliao keji N 3, 2008, т.36, С.46-50

23. Дорофеев А.А., Калашкин С.Д., Чердынцев В.В., Ертгин К.С., Данилов В.Д., Мочкина И.В., Юрьева Н.В., Герасин В.А., Антипов Е.М. Влияние наноразмерных наполнителей на свойства композита на основе порошкообразного полипропилен // Материаловедение N 3, 2009, С.40-45

24. Ardanuy M., Velasco J.I., Realinho V., Arencón D., Martínez A.B. Non-isothermal crystallization kinetics and activity of filler in polypropylene/Mg-Al layered double hydroxide nanocomposites // Thermochim. acta N 1-2, 2008, т.479, С.45-52

25. Пахаренко В.В., Янчар Й., Пахаренко В.А., Ефанова В.В. Полимерные композиционные материалы с волокнистыми и дисперсными базальтовыми наполнителями // Хим. волокна N 3, 2008, С.59-63

26. Баштаник П.И., Черваков Д.О., Овчаренко В.Г., Бурми́стр М.В. Исследование процесса переработки полипропилен с поливолоконным армирующим наполнителем // Вопр. химии и хим. технол. N 6, 2007, С.127-129, 240, 247, 254

27. Артеменко С.Е., Кадыкова Ю.А. Модификация базальтопластиков методом гибридации базальтовых нитей с неорганическим наполнителем // Пласт. массы N 1-2, 2009, С.11-13

28. Chen Minjie, Wan Chaoying, Shou Wenjuan, Zhang Yinxin, Zhang Yong, Zhang Jianmin Effects of interfacial adhesion on properties of polypropylene / wollastonite composites // J. Appl. Polym. Sci. N 3, 2008, т.107, С.1718-1723

29. Ки́рин Б.С., Тихонов Н.Н., Чалых А.Б., Шнипов А. Регулирование деформационно-прочностных и эксплуатационных

свойств ПВХ-материалов продуктами модификации низкомолекулярного полибутиадена // Пласт. массы N 5, 2007, С.7-9

30. Гузев В.В., Мозжухин В.Б., Мухина Т.П., Милос В.И., Шулаткина Л.А. Исследование реологических и физико-механических свойств композиций на основе ПВХ на наноразмерного карбоната кальция // Пласт. массы N 6, 2008, С.33-36

31. Артеменко С.Е., Кадыкова Ю.А. Интеркаляционная технология полимерных композиционных материалов, армированных базальтовыми волокнами с нанопористой структурой // Олигомеры-2009, 2009, С.229

32. Федоров Ю.Ю., Федоров С.П., Лапий Г.П. Исследование односторонне армированных стекло- и базальтопластиков в условиях холодного климата // Матер., технол., инструм. N", 2010, т.15, С.22-24

33. Дедюкин А.Е. Несущая способность антифрикционных композиций на основе политетрафторэтилена // Материалы Международного молодежного научного форума "Ломоносов-2011", Москва, 11-15 апр., 2011 С.62

34. Арзамасцев С.В., Артеменко С.Е., Павлов В.В. Структура и свойства базальтопластика на основе полиамида-6 // Пласт. массы. № 5, 2011, С. 14-17.

35. Зимин Д.Е. Исследование поверхностных явлений на границе раздела фаз волоконсвязующее // Доклады 10 Всероссийской научно-практической конференции, Бийск, 26-28 мая, 2010 С. 159-161

36. Васильев С.В. Базальтофторопластовые композиты // Материалы Международного молодежного научного форума "Ломоносов-2011", Москва, 11-15 апр., 2011 С.44

37. Пономарева Г.П., Сладков О.М.; Артеменко А.А., Пономарев М.В. Строительные пенополиуретановые конструкции с наружным слоем из базальтопластика // Строит. матер. 2011 С. 62

38. Пономарева Г.П., Сладков О.М., Артеменко А.А., Пономарев М.В. Влияние режима отверждения эпоксидного компаунда на свойства базальтопластика в пенополиуретановых слоистых композициях // Материаловедение, 2012.С. 45-50

39. Руденко К.Ю., Кейбал Н.А., Бондаренко С.Н., Каблов В.Ф. Влияние армирования клеев на основе полихлоропрена волокнистыми наполнителями на адгезионные свойства // 23 Симпозиум "Проблемы шин и резинокордных композитов", Москва, 15-19 окт., 2012, С. 108-115

40. Zhang Yihe, Yu Chunxiao, Chu Paul K., Lv Fengzhu; Zhang Changan, Ji Junhui, Zhang Rui, Wang Heli Mechanical and thermal properties of basalt fiber reinforced poly (butylene succinate) composites // Mater. Chem. and Phys., 2012, С. 845-849

41. Егорова О.В., Кадыкова Ю.А., Артеменко С.Е. Направленное регулирование структуры и свойств полиэтилена, наполненного дисперсными наполнителями // Пласт. Массы., 2012, С. 57-59

42. Кадыкова Ю.А. Полимерный композиционный материал конструкционного назначения, армированный базальтовыми волокнами // Ж. прикл. Химии, 2012, № 9, С. 1523-1527

43. Kim M.T., Rhee K.Y., Park S.J., Hui D. Effects of silane-modified carbon nanotubes on flexural and fracture behaviors of carbon nanotube-modified epoxy/basalt composites // Composites. B, 2012, № 5, С. 2298-2302

44. Liu Tao, Yu Fengmei, Yu Xuejian, Zhao Xiuli, Li Ai, Wang Jianhua Basalt fiber reinforced and elastomer toughened polylactide composites: Mechanical properties, rheology, crystallization, and morphology // J. Appl. Polym. Sci., 2012, № 2; С. 1292-1301

45. Ying Shuni, Zhou Xiaodong Изучение композитов на основе полипропилена и базальтового волокна, модифицированных блоксополимерными агентами сочетания // Plast. Sci. and Technol., 2012, № 5, С. 39-43

46. Мийченко И.П., Бухаров С.В., Станкой М.А., Красножон О.А. Влияние природы оксидных волоконистых наполнителей на процессы образования имидных матриц АПИ // Новые материалы и технологии - НМТ-2012; С. 114-115

47. Liu Tao, Yu Xuejian, Yu Fengmei, Zhao Xiuli, Lu Ai, Wang Jianhua, Wang Xianzhong, Liu Tianli Isothermal crystallization kinetics of fiber/polylactic acid composites and morphology // Polym.-Plast. Technol. and Eng.; 2012, № 6, С. 597-604

48. Арзамасцев С.В., Павлов В.В., Артеменко С.Е. Ударостойкий базальтопластик на основе термопластичной полиамидной матрицы // Вестник СГТУ; 2011, № 2, С. 57-60

49. Егорова О.В. Артеменко С.Е. Кадыкова Ю.А. Полиэтиленовые композиции, наполненные дисперсным базальтом // Пласт. Массы; 2012, № 9, С.38-39

50. Улегин С.В., Кадыкова Ю.А., Артеменко С.Е., Демидова С.А. Наполненные базальтом эпоксидные композиционные материалы // Пласт. массы, 2013, № 2, С. 31-33

51. Бурмістр М.В., Бойко В.С., Ліпко О.О., Михайлова О.І., Кобельчук Ю.М., Герасименко К.О., Яценко Т.М. Полимерные композиционные материалы на основе термореактивных фенолоформальдегидных смол, модифицированных полиамидом, и базальтового волокнистого наполнителя // *Вопр. химии и хим. технол.*; 2012, № 6, С. 68-73, 151, 160
52. Баштанник П.І., Кузьменко М.Я., Коляда С.Ю., Маласай В.Г. Свойства базальтопластиков на основе смеси термопластов // *Вопр. химии и хим. технол.*; 2012, № 6, С. 66-68, 151, 160
53. Кадыкова Ю.А., Егорова О.В., Улегин С.В., Бредихин П.А., Фархутдинова Э.Г., Сотник В.А. Влияние базальта на показатели горючести и физико-механические свойства полимерматричных композитов на его основе // *Приволж. науч. вестн.*; 2013, № 1, С. 7-9
54. Kurniawan D., Kim B.S., Lee H.Y., Lim J.Y. Effect of silane treatment on mechanical properties of basalt fiber/poly(lactic acid) ecofriendly composites // *Polym.-Plast. Technol. and Eng.*, 2013, № 1, с.97-100
55. Bashar Mohammad T., Sundararaj Uttandaraman, Mertiny Pierre Mode-I interlaminar fracture behaviour of nanoparticle modified epoxy/basalt fibre-reinforced laminates // *Polym. Test.*; 2013, № 2, С.402-412
56. Мозговой А.В., Вишняков Л.Р., Синайский Б.Н., Яременко О.П., Мороз В.П. Изучение рассеяния механических колебаний звуковой частоты в полимерных композитах, армированных волокнами // *Нов. матер. і технол. в металургії та машинобудуванні*, 2012, № 2. С.41-46
57. Sarasini Fabrizio, Tirilla Jacopo, Valente Marco, Valente Teodoro, Cioffi Salvatore, Iannace Salvatore, Sorrentino Luigi Effect of basalt fiber hybridization on the impact behavior under low impact velocity of glass/basalt woven fabric/epoxy resin composites // *Composites. A*; 2013, № 47, С. 109-123
58. Васильев С.В., Охлопкова А.А., Панова Е.В. Композиты на основе ПТФЭ и базальтового волокна // *Международная научно-техническая конференция "Полимерные композиты и трибология" (Поликомтриб - 2013)*, Гомель, 24-27 июня, 2013, С. 216
59. Лурье К.Д., Кадыкова Ю.А. Базальтопластики на основе полэфирных смол // *Перспективные полимерные композиционные материалы. Альтернативные технологии. Переработка. Применение. Экология*, 2013, С. 126-127
60. Кадыкова Ю.А., Улегин С.В., Фархутдинова Э.Г., Сотник В.А. Полимерматричные композиционные материалы на основе эпиксидной матрицы, наполненной дисперсным базальтом // *Вестник СГТУ*; № 4, С. 97-99
61. Акулова М.В., Коллеров А.П., Потемкина О.В., Кочегарова А.А. Перспективы применения армирующих волокон // *Материалы 9 Международной научно-технической конференции, Иваново, 2012, С. 238-241*
62. Mokhtar I., Yahya M.Y., Kadir M.R.A. Mechanical characterization of basalt/HDPE composite under in-vitro condition // *Polym.-Plast. Technol. and Eng.*; 2013, № 10, С.1007-1015
63. Гизатуллин А.Р., Хозин В.Г., Кузлин А.Н., Хуснутдинов А.М. Особенности испытаний и характер разрушения полимер-композитной арматуры // *Инж.-строит. ж.*; 2014, № 3, С. 40-47
64. Eslami-Farsani Reza, Khalili S. Mohammad Reza; Hedayatnasab Ziba, Soleimani Neda Influence of thermal conditions on the tensile properties of basalt fiber reinforced polypropylene-clay nanocomposites // *Mater. and Des.*; 2014, С. 540-549
65. Колесник Ю.Ю., Кочанов Д.А., Лурье Е.А.; Устинова Т.П. Изучение свойств полиамида 6, модифицированного дисперсным базальтом // *Материалы внутривузовской научно-практической конференции с региональным участием, Саратов, 2013; 2013, С. 91-94*
66. Kim Hodong Enhancement of thermal and physical properties of epoxy composite reinforced with basalt fiber // *Fiber. and Polym.* 2013, № 8 С.1311-1316
67. Баштанник П.І., Кузьменко М.Я., Кузьменко С.М., Дацько Я.Ю., Ротай Ю.В., Маласай В.Г. Модификация базальтопластиков бутадиенфурфуром ортофосфорной кислоты // *Вопр. химии и хим. технол.*, 2013, № 3, С.53-56, 249, 264
68. Zhang Z.F., Xin Ye. Mechanical Properties of Basalt-fiber-reinforced Polyamide-6/Polypropylene Composites // *Mech. Compos. Mater.* 2014, № 4, С.509-514
69. Коробков В.А., Крылова Я.Е., Касаткина Т.Б., Левашов А.С., Буков Н.Н. Изучение влагопоглощения полимерных материалов с различными наполнителями // *Тезисы докладов 11 Международной конференции, Туапсе, 21-27 сент., 2014, С.223-224*
70. Subagia I.D. G.Ary, Tijing Leonard D., Kim Yonjig, Kim Cheol Sang, Vista (IV) Felipe P., Shon Ho Kyong Mechanical performance of

multiscale basalt fiber-epoxy laminates containing tourmaline micro/nano particles // *Composites*. B, 2014, C.611-617

71. Sarasini F., Tirillo J., Ferrante L., Valente M., Valente T., Lampani L., Gaudenzi P., Cioffi S., Iannace S., Sorrentino L. Drop-weight impact behaviour of woven hybrid basalt-carbon/epoxy composites // *Composites*. B, 2014, C. 204-220

72. Баштанник П.И., Кузьменко М.Я., Кузьменко С.М., Євтушенко Я.І., Ігоніна Г.М., Головань А.Г. Модификация базальтопластиков (алюкс) (акрилатацилокси) титанатами и титаноксанами. // *Вопр. химии и хим. технол.* 2014, № 3, С. 65-70

73. Wang S., Pan L., Li Q. Tribological behaviors of polytetrafluoroethylene composites under dry sliding and seawater lubrication // *J. Appl. Polym. Sci.*; 2013, № 4, С. 2523-2531

74. Баштанник П.И.; Кузьменко М.Я.; Кузьменко С.М.; Ігоніна Г.М.; Євтушенко Я.І.; Шпатакова А.В. Композиционные материалы на основе полипропилена, армированного аппретирированным базальтовым волокном. // *Вопр. химии и хим. технол.*, 2014, № 1, С.57-61, 168, 186

75. Хеладзе Н.Д., Гегучадзе Ц.А., Кирия Д.С. Адгезионные свойства дисперснонаполненных термопластов // *Материалы 14 Международной заочной научно-практической конференции, Москва, 2 июля, 2013*, С.12-16

76. Lu Zhongyu, Xian Guijun, Li Hui Effects of thermal aging on the water uptake behavior of pultruded BFRP plates // *Polym. Degrad. and Stab.*, 2014, C.216-224

77. Petrucci R., Santulli C., Puglia D., Nisini E., Sarasini F., Tirillo J., Torre L., Minak G., Kenny J.M. Impact and post-impact damage characterisation of hybrid composite laminates based on basalt fibres in combination with flax, hemp and glass fibres manufactured by vacuum infusion // *Composites*. B, 2015, C.507-515

78. Campione G., La Mendola L., Monaco A., Valenza A., Fiore V. Behavior in compression of concrete cylinders externally wrapped with basalt fibers // *Composites*. B, 2015, C.576-586

79. Xie Jianfei, Yao Lan; Xu Fujun; Li Yishuang; Shan Zhongde; Hui David; Qiu Yiping Fabrication and characterization of three-dimensional PMR polyimide composites reinforced with woven basalt fabric // *Composites*. B, 2014, C.268-275

80. Burgstaller Christoph Evaluating the interfacial shear strength of basalt fibre reinforced polypropylene matrix composites // *ANTEC*

2014: Proceedings of the Technical Conference and Exhibition, Las Vegas, Nev., Apr. 28-30, 2014, C.23

81. Охлопкова А.А., Стручкова Т.С., Гаврилова А.А., Васильев А.Л., Алексеев А.Г., Данилова С.Н. Применение волокнистых материалов для наполнения полимерных матриц // *Материалы Международной научной конференции, Томск, 21-22 мая, 2015*, С.143-146

82. Васильев С.В. Исследование структуры полимерных композиционных материалов триботехнического назначения на основе ПТФЭ и базальтового волокна // *Материалы Всероссийской конференции научной молодежи, Якутск, 13-16 нояб., 2012*, С.59-61

83. Wang Jianzhang, Chen Beibei, Liu Ning, Han Gaofeng, Yan Fengyuan Combined effects of fiber/matrix interface and water absorption on the tribological behaviors of water-lubricated polytetrafluoroethylene-based composites reinforced with carbon and basalt fibers // *Composites*. A, 2014, C. 85-92

84. Бредихин П.А., Кадькова Ю.А. Модификация наполнителя для ПКМ на основе полиэтилена // *Материалы 11 Международной научно-практической конференции, Нальчик, 16-20 сент., 2015*, С.78-79

85. Song J., Liu J., Zhang H., Yang W., Chen L., Zhong Y., Ma C. PVDF/PMMA/basalt composites: morphology, melting and crystallization, structure, mechanical properties, and heat resistance // *J. Appl. Polym. Sci.* 2014, C. 494

86. Каблов В.Ф., Кейбал Н.А., Руденко К.Ю., Блинов А.А., Мотченко А.О. Влияние волокнистых наполнителей на адгезионные и теплозащитные свойства эластомерных композиций // *Сборник тезисов докладов 5 Международной конференции-школы по химии и физикохимии олигомеров, Волгоград, 1-6 июня, 2015*, С. 231

87. Беляева Е.А., Косолапов А.Ф., Шацкий С.В., Осипчик В.С., Набиуллин А.Ф. Гибридные композиты на основе волокнистых наполнителей из сверхвысокомолекулярного полиэтилена и стеклонаполнителей // *Успехи в химии и хим. технол.* 2015, № 10, С.11-13

88. Кадькова Ю.А., Егорова О.В., Бредихин П.А. Полиэтиленовая композиция // *Патентный документ, Россия, № 2540406, 10.02.2015*

89. Li Yi, Sang Lin, Wei Zhiyong, Ding Chen, Chang Ying, Chen Guangyi, Zhang Wanxi, Liang Jicai Mechanical properties and crystallization behavior of poly (butylene succinate) composites

- барьерных свойств полиолефинов // *J. Appl. Polym. Sci.*, № 6, C.3695-3700
100. Qiu Zhi-Cheng, Zhang Jing-Jing, Zhou Yan; Song Bo-Ya; Chang Jing-Jing; Yang Ke-Ke; Wang Yu-Zhong Biodegradable poly(p-dioxanone) reinforced and toughened by organomodified vermiculite // *Polym. Adv. Technol.*, 2011, № 6, C.993-1000
101. Nigam V.; Soni H., Saroop M., Verma G. L., Bhattacharya A. S., Setua D.K. Thermal, morphological, and X-ray study of polymer-clay nanocomposites // *J. Appl. Polym. Sci.*; 2012, № 4, C.3236-3244
102. Qian Yuqiang, Liu Wenhao, Park Yong Tae; Lindsay Chris I., Camargo Rafael, Macosko Christopher W., Stein Andreas Modification with tertiary amine catalysts improves vermiculite dispersion in polyurethane via in situ intercalative polymerization // *Polymer*; 2012, № 22, C.5060-5068
103. Fernández Jesús M., Fernández Dolores M., Ibai Aranburu Poly (l-lactic acid)/organically modified vermiculite nanocomposites prepared by melt compounding: Effect of clay modification on microstructure and thermal properties // *Eur. Polym. J.*; № 6, C.1257-1267
104. Valášková Marta, Tokarský Jónás, Barabaszová Karla Čech, Matějka Vlastimil, Hundaková Marianna, Pazdziora Erich, Kimmer Důsan New aspects on vermiculite filler in polyethylene // *Appl. Clay Sci.*; 2013, C. 110-116
105. Wang Lan, Wang Xu, Chen Zhaoyang, Ma Pengcheng Effect of doubly organo-modified vermiculite on the properties of vermiculite/polystyrene nanocomposites // *Appl. Clay Sci.*; 2013, C.74-81
106. He Ping, Chen Bohong, Wang Yuhao, Xie Zhengwei, Dong Faqin Preparation and characterization of a novel organophilic vermiculite / poly(methyl methacrylate) / 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate composite gel polymer electrolyte // *Electrochim. Acta*; 2013, C. 108-113
107. Li Ting-Ting, Chuang Yu-Chun, Huang Chen-Hung, Lou Ching-Wen, Lin Jia-Hong Applying vermiculite and perlite fillers to sound-absorbing / thermal-insulating resilient PU foam composites // *Fiber. and Polym.*; 2015, C. 691-698
108. Лазарева Н.Н., Слепцова С.А., Афанасьева Е.С. Влияние на триботехнические свойства политетрафторэтилена вермикулита, модифицированного ПАВ // *Трение и смазка в машинах и механизмах*, 2014, C.28-31

- reinforced with basalt fiber // *J. Therm. Anal. and Calorim.*, № 1, C.261-270
90. Lu Zhongyu, Xian Guijun, Li Hui Effects of exposure to elevated temperatures and subsequent immersion in water or alkaline solution on the mechanical properties of pultruded BFRP plates // *Composites. B*, 2015, C.421-430
91. Охлопкова А.А., Васильев С.В., Петрова П.Н., Гоголева О.В. Разработка базальтопластиков триботехнического назначения на основе ПТФЭ методом механоактивации // *Вестн. Машиностр.*, 2016, № 1, C. 56-59
92. Трофимов М.Ю., Аззамасев В.С., Левкина Н.Л., Устинова Т.П. Свойства минералонаполненного на стадии синтеза полиамида 6 // *Вестн. Казан. технол. ун-та*, 2015, № 23, C. 84-87
93. Lee Seong-Ock, Choi Seung-Ho, Kwon Soo Han, Rhee Kyong-Yop, Park Soo-Jin Modification of surface functionality of multi-walled carbon nanotubes on fracture toughness of basalt fiber-reinforced composites // *Composites. B*, 2015, C.47-52
94. Li Ran, Gu Yizhuo, Yang Zhongjia, Li Min, Wang Shaokai, Zhang Zuoguang Effect of γ irradiation on the properties of basalt fiber reinforced epoxy resin matrix composite // *J. Nucl. Mater.* 2015, C. 100-107
95. Ferrante L., Tirillo J., Sarasini F., Touchard F., Ecault R., Vidal Urriza M. A., Chocinski-Arnault L., Mellier D. Behaviour of woven hybrid basalt-carbon/epoxy composites subjected to laser shock wave testing: Preliminary results // *Composites. B*, 2015, C. 162-173
96. Петухова Е.С., Красникова И.В. Применение поверхностно-модифицированных волокон для разработки полиэтиленовых композитов для труб // 20 Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, Екатеринбург, 26-30 сент., 2016, C.43
97. Пономарева Г.П., Сладков О.М., Артеменко А.А., Пономарев М.В., Коноплянкин С.В. Регулирование свойств многослойной конструкции // 20 Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, Екатеринбург, 26-30 сент., 2016, C.351
98. Никифоров Л.А. Структурные исследования композиционных материалов на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена и природных слоистых силикатов // *Материалы Международного молодежного научного форума "Ломоносов-2011"*, Москва, 11-15 апр., 2011, C. 109
99. Carvalho J.W.C., Sargantopoulos C., Innocentini-Mei L.N. Полиолефиновые нанокompозиты как альтернатива улучшения

122. Sato N., Kurauchi T., Sato S., Kamigaito O. SEM observations of the initiation and propagation of cracks in a short fibre-reinforced thermoplastic composite under stress. *Journal of Materials Science Letters*. 1983. 2:188. P.90.
123. Purslow D. Fractography of fibre-reinforced thermoplastics, Part 3. Tensile, compressive and flexural failures. *Composites*. 1988.19.358. P.66.
124. Ксантос М. Функциональные наполнители для пластмасс. / пер. с англ. под ред. В.Н. Кулезнева. СПб.: Научные основы и технологии. 2010. С.462.
125. Мамбиш С.Е. Пластмасса. // Пластические массы. 2012. № 7. С. 3-5.
126. Кербер М.Л., Головкин Г.С., Горбаткина Ю.А. Полимерные композиционные Минеральные наполнители в промышленности материалы // под ред. А.А.Берлина. СПб.: Профессия, 2009. 560 с.
127. Левыкин Е.Н. Технология композитов на основе вторичного полиэтилена и растительного сырья: дис.канд.техн. наук. Воронеж, 2004. 152 с.
128. ГОСТ 18599-2001. Трубы напорные из полиэтилена. Введ. с 01.01.2003. – Минск: Стандартинформ, 2001. С.76
129. Тожиев П.Ж., Нормуродов Б.А., Тураев Х.Х., Нуркулов Ф.Н., Джалилов А.Т.* Изучение физико-механических свойств высоконаполненных полиэтиленовых композиций // UNIVERSUM: Химическая технология : электронный научный журнал 2018 № 2 (47). С. 62-65
130. Тожиев П.Ж., Нормуродов Б.А., Тураев Х.Х., Джалилов А.Т., Нуркулов Ф.Н. Изучение физико-механических свойств базальтоукрепленных полиэтиленовых композиций // Ташкент, Композиционные материалы-2017.-№ 4.-С.66-69
131. Тожиев П.Ж., Нормуродов Б.А., Тураев Х.Х., Джалилов А.Т. Изучение термостойкости композитов на основе полиэтилена, армированного базальтовым волокном // Ташкент, Композиционные материалы-2018. № 1. С.62-65
132. 80. Nenini M., Quantum Dot Nanostructures // *Materials Today*. – 2002. – V. 48. – P.140-142.
133. Kiviranta L., Kumpulainen S., Quality Control and Characterization of Bentonite Materials // *Posiva OY*, 2011. – P.102.
134. Трофимов С.Я., Соколова Т.А., Минеральные компоненты почв // Тула Гриф и К. –2007. –С.104.

109. Lin Jia-Horng, Li Ting-Ting, Huang Chen-Hung, Chuang Yu-Chun, Lou Ching-Wen Manufacture and properties of protective sound-absorbing mesh-reinforced composite foam board: Effects of filler content and mesh opening // *Fiber. and Polym.*; 2015, № 9, С.2046-2055
110. Кабанова А. В., Грибова В. В. Исследование возможности использования полиоловофенилсилоксана в полимерной композиции // Тезисы докладов 6 Всероссийской молодежной научной конференции, Сыктывкар, 24-26 мая, 2016; С.35-38
111. Крыжановский В.К., Кербер М.Л., Бурлов В.В., Панматченко А.Д. Производство изделий из полимерных материалов. Спб.: изд. Профессия, 2008. С.465
112. Курбанов А.А. Разработка рациональной технологии переработки разнотипных базальтов Узбекистана // автореферат докторской диссертации по спец. 04.00.14 – Обогащение полезных ископаемых (технические науки), Навои, 2016. С.29.
113. Тожиев П.Ж., Нормуродов Б.А., Тураев Х.Х., Нуркулов Ф.Н., Джалилов А.Т., Мингулова З.А. Свойства полимерно-композиционных материалов наполненных вермикулитом // Научный вестник СамГУ, №1 2018 г. С.63-65
114. Мухин Н.М., Бурындин В.Г. Определение реологических и физико-механических свойств полимерных материалов // Методическое указание. Екатеринбург. 2011. ГОУ ВПО УГЛУ. С.18-22.
115. Малкин А.Я., Исаев А.И. Реология. Концепции, методы, приложения, М.: Профессия, 2007, С.560
116. ГОСТ 11645-73. Пластмассы. Метод определения показателя текучести расплава термопластов. Введ. с 01.01.1975. М.: С.12
117. ГОСТ 4648-71. Пластмассы. Метод испытания на статический изгиб. Введ. с 01.01.1973 С.15
118. ГОСТ 4647-80. Пластмассы. Метод определения ударной вязкости по Шарпи. Введ. с 01.06.1981, С.27
119. ГОСТ 11262-80. Пластмассы. Метод испытания на растяжение. Введ. с 01.12.1980, С.16
120. ГОСТ 4651-2014. Пластмассы. Метод испытания на сжатие. Введ. с 01.03.2015. М.: Стандартинформ, 2014, С.20
121. Шалипин С.В., Гвоздев И.В. Симонов-Емельянов И.Д. Изучение процессов релаксации напряжения в шитом полиэтилене // Пластические массы. 2012. № 12. С. 19-23.

145. Тожиев П.Ж., Тураев Х.Х., Нуркулов Ф.Н., Джалилов А.Т. Изучение физико-механических свойств базальтосодержащих полиэтиленовых композиций // «XXI Всероссийская конференция молодых учёных – химиков (с международным участием). Нижний Новгород, 15-17 мая 2018г. С.191-192
146. Тожиев П.Ж., Тураев Х.Х., Нуркулов Ф.Н., Джалилов А.Т. Влияние количества базальта на показатели горючести полиэтилена // «XXI Всероссийская конференция молодых учёных – химиков (с международным участием). Нижний Новгород, 15-17 мая 2018г. С.192-193.
147. Тожиев П.Ж., Тураев Х.Х., Джалилов А.Т., Нуркулов Ф.Н. Влияние количества базальта на термостойкости полиэтилена // «Ўзбекистоннинг иктисодий ривожланишида кимёнинг ўрни» мавзусидаги Республика илмий амалий анжумани материаллари. – Самарканд, 24-25 май 2018й. 96-98 б.
148. Тожиев П.Ж., Нормуродов Б.А., Тураев Х.Х., Джалилов А.Т., Нуркулов Ф.Н. Влияние вермикулита на теплофизические свойства полиэтилена // «Товарлар кимёси муаммолари ва истикболлари» V республика илмий-амалий конференцияси материаллари тўплами. Андижон, 4-5 сентябр 2018й. 96-98 б.
149. Тожиев П.Ж., Нормуродов Б.А., Тураев Х.Х., Джалилов А.Т. Направленное регулирование структуры и свойств полиэтилена, наполненного дисперсными наполнителями // V республика илмий-амалий конференцияси материаллари тўплами. – Андижон, 4-5 сентябр 2018й. -92-94 б.
150. Тожиев П.Ж., Нормуродов Б.А., Тураев Х.Х., Джалилов А.Т. Физико-механические свойства композиционных материалов на основе полиэтилена и волластонита // IV Всероссийская конференция. «Химия и химическая технология: достижения и перспективы». Казань, 27-28 ноября 2018г. С.233.1-233.4
151. Нормуродов Б.А., Тожиев П.Ж., Тураев Х.Х., Нуркулов Ф.Н., Джалилов А.Т. Синтез и ИК-спектроскопического исследования серосодержащего олигомера // XXI Всероссийская конференция молодых учёных химиков (с международным участием) 2018.С.161.
152. Нормуродов Б.А., Тожиев П.Ж., Тураев Х.Х., Джалилов А.Т., Киёмов Ш.Н., Пардаева Н.Ж. Высоконаполненные тиколовые олигомеры для полиолефиновых композиций // Сборник материалов IV всероссийской конференции «Химия и химическая технология: достижения и перспективы. 27-28 ноября 2018. С.224.

135. Mrinal B. Polymer Nanocomposites-A Comparison between Carbon Nanotubes, Graphene and Clay as Nanofillers // Materials.-2016-№9.-P. 262.
136. Мухин Н.М., Бурындин В.Г. Определение реологических и физико-механических свойств полимерных материалов // Методическое указание. Екатеринбург, 2011. ГОУ ВПО УГЛУ. С. 18-22.
137. Аскадский А.А., Марков В.А., Голованов А.В., Пахнева О.В., Попова М.Н., Коврига О.В., Лепедина О.Л., Казанцева В.В., Бузин М.И., Корлоков А.А. Анализ релаксации напряжений в нелинейной области механического поведения // Высокомолек. соед. 2009. А 51. № 5. С. 838-844.
138. Hristov V., Krupova M., Modified polypropylene wood flour composites. II. Fracture, deformation, and mechanical properties // Journal Appl. Polym. Sci., -2004, -Vol92, -p.1286-1294.
139. Тожиев П.Ж., Тураев Х.Х., Джалилов А.Т., Нуркулов Ф.Н. Структура и свойства полиэтилена, наполненного дисперсными наполнителями // Узбекский химический журнал. 2018. №4. С.547.
140. Нормуродов Б.А., Тожиев П.Ж., Тураев Х.Х., Джалилов А.Т. Синтез и ИК-спектроскопическое исследование серосодержащего олигомера // Universum: Химия и биология: электрон. научн. журн., Москва, 2018, №2(44).
141. Нормуродов Б.А., Тожиев П.Ж., Тураев Х.Х., Джалилов А.Т., Нуркулов Ф.Н. Изучение влияния серных вяжущих веществ на химическую стойкость полиэтилена // Композиционные материалы, 2018, №1, С.18-20.
142. Нормуродов Б.А., Тожиев П.Ж., Тураев Х.Х., Джалилов А.Т., Нуркулов Ф.Н. Синтез и исследование N,S,P-содержащих олигомеров// Доклады Академия наук Республики Узбекистан. Ташкент. 2018, С.67-70 (02.00.00., №8)
143. Тожиев П.Ж., Джалилов А.Т., Тураев Х.Х., Очилов Ш., Соттикулов Э.С. Паст хароратда кавартирилган вермикулит олиш усули // Академик А.Ф.Ганиевнинг 85 йиллигига бағишланган «Аналитик кимё фанининг долзарб муаммолари» V Республика илмий-амалий анжумани. Термиз, 27-28 апрел 2017 йил-384 бет
144. Тожиев П.Ж., Тураев Х.Х., Джалилов А.Т., Нуркулов Ф.Н.* Влияние количества вермикулита на показатели горючести полиэтилена // «Целлюлоза ва унинг ҳосилаларининг кимёси ва долзарб муаммолари» Республика илмий-техникавий конференция-сининг мақолалар тўплами –Т.: 15-16 май -2018й. 77-79 б.

153. Нормуродов Б.А., Тураев Х.Х., Джалилов А.Т., Бекназаров Х.Х., Пардаева Н.Ж. Изучение физико-химических свойств полученного полисульфидного олигомера // "Перспективы инновационного развития горно-металлургического комплекса" международная научная техническая конференция, г.Навои, 22-23 ноября 2018г. с.196-197.

154. Нормуродов Б.А., Тураев Х.Х., Нуркулов Ф.Н., Джалилов А.Т. Изучение влияния сера-,азот и фосфорсодержащих олигомеров на физико-химических свойств полиэтилена // Посвящается 80-летию академика АН Республики Казахстан, член-корр. Российской академии естественных наук, доктора химических наук, профессора Рахманбердиева Гаффара Рахманбердиевича. "Актуальные проблемы химии и технологии целлюлозы и её производных. Сборник трудов Республиканской научно-технической конференции" Ташкент. 15-17 мая. 2018. с. 134-135 .

155. Тураев Х.Х., Нормуродов Б.А., Джалилов А.Т., Абдуллаева Б.Б., Пардаева Н.Ж. Изучение ИК-спектроскопические и термические характеристики сера-, азот и фосфорсодержащего олигомера // "XXI-аср аналитик кимёси: муаммолари ва ривожланиш истикболлари". Республика илмий-амалий анжумани материаллари. Тошкент. 2018 йил 10 декабр. 127-128 бетлар.

156. Нормуродов Б.А., Тураев Х.Х., Джалилов А.Т., Нуркулов Ф.Н., Структурно-механические свойства высоконаполненных полиолефиновых композиций // "Проблемы и перспективы химии товаров" Материалы V-Республиканской научно-практической конференции (с участием международных ученых), Андижан, 4-5 сентября 2018. с.89-90.

157. Нормуродов Б.А., Тураев Х.Х., Джалилов А.Т., Нуркулов Ф.Н. Физико-химические свойства полисульфидного олигомера // "Проблемы и перспективы химии товаров" Материалы V-Республиканской научно-практической конференции(с участием международных ученых), Андижан, 4-5 сентября 2018. с. 94-95.

158. Нормуродов Б.А., Тураев Х.Х., Джалилов А.Т., Нуркулов Ф.Н. Влияние наполнителей на термостойкости полиэтилена // "Ўзбекистоннинг иқтисодий ривожланишида кимёнинг ўрни" мавзусидаги республика илмий-амалий анжумани материаллари, Самарканд, 2018 йил 24-25 май. 23-24 бетлар.

159. Л.И.Бондалетова, В.Г.Бондалетов. Полимерные композиционные материалы.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	3
ГЛАВА I. Современные методы получения полиолефиновых композиций.....	5
1.1 Общие представления о композиционных материалах.....	5
1.2 Матричные материалы.....	10
1.3 Основные характеристики наполнителей.....	22
1.4 Композиционные материалы на основе полиолефинов и природных наполнителей.....	28
1.5 Полимерные композиционные материалы наполненные базальтом.....	37
1.6 Новые аспекты использования вермикулита как наполнителя композитов.....	56
ГЛАВА II. Характеристика и методы исследования высоконаполненных композиционных материалов на основе полиэтилена.....	61
2.1 Характеристика исходных веществ и материалов.....	61
2.2 Методы испытаний и измерений.....	66
ГЛАВА III. Результаты исследования свойств высоконаполненных композиционных материалов на основе полиэтилена.....	74
3.1 Реологические свойства композитов.....	74
3.2 Физико-механические свойства композиционных материалов на основе полиэтилена и нанодобавок.....	77
3.3 Изучение физико-механических характеристик композитов на основе полиэтилена при низких температурах и при воздействии УФ излучения.....	85
3.4 Термические и теплофизические характеристики композитов на основе полиэтилена.....	90
3.5 Исследование механических и релаксационных свойств нанокomпозиционных материалов.....	107
3.6 Разработка армированных материалов на основе наполненного ПЭВП и базальтовых волокон.....	111
ГЛАВА IV. Технологический процесс изготовления полимерных композиций.....	116
4.1 Получение полимерных композиционных материалов смешением компонентов.....	116
4.2 Обработка поверхности наполнителя.....	120
4.3 Получение изделий ПКМ.....	127
ВЫВОДЫ.....	133
СОКРАЩЕНИЯ И ОБОЗНАЧЕНИЯ.....	134
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....	135

Хайит Худайназарович Тураев
Абдулахат Турапович Джалилов
Панжи Жовлиевич Тожиев

**ВЫСОКОНАПОЛНЕННЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ НА
ОСНОВЕ ПОЛИОЛЕФИНОВ**
(монография)

Редактор М.А.Хакимов

Подписано в печать 21.11.2019 г. Формат 60x84 1/16
Учет. изд. листов 9,5. Усл. печат. лист 9,5. Тираж 500 экз.

Цена договорная.

Издательство "Университет", Ташкент 100174
ВУЗ-городок. НУУЗ. им. М. Улугбека. Административное здание.
Отпечатано в типографии ООО «PROFESSIONAL SOLUTION»
г. Ташкент, Чиланзарский район, ул. Тураба Тулы, 55
тел.: +998 71 245-35-55, +998 95 195-11-22

