

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВА-
ТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ «КАБАРДИНО – БАЛКАРСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ им. Х. М. БЕРБЕКОВА»**

На правах рукописи

АЛТУЕВА АЛЬБИНА МУХАМЕДОВНА

**МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ
ПОЛИОЛЕФИНОВ ТРУБНЫХ МАРОК**

02.00.06 – высокомолекулярные соединения

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук, профессор
Машуков Н.И.

Нальчик – 2016

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ.....	5
Глава 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	9
1.1. ПЭВП: характеристика основного комплекса физико-химических и технологических свойств. Основные направления применения.....	9
1.2. Особенности технологической схемы производства газофазного ПЭВП.	10
1.3. Свойства ПЭВП и ПП трубных марок.	12
1.4. Другие трубные полимерные материалы	16
1.5. Свойства химически модифицированных ПЭВП трубных марок.....	19
1.6. Свойства дисперсно-наполненных ПО.	24
1.6.1. Общие аспекты создания наполненных ПО.	24
1.6.2. Слоистые алюмосиликаты в качестве дисперсных нанонаполнителей для ПО.	27
1.6.3. Использование нанодисперсных углеродных и металлических материалов в качестве наполнителей-модификаторов ПО.....	30
1.6.3.1. Свойства НКПМ на основе ПО + МУНТ.	32
1.6.3.2. Свойства НКПМ ПО+УДС.....	33
1.6.3.3. НКПМ с бактерицидными свойствами.	37
1.6.3.4. Огнестойкие свойства дисперсно-наполненных нанокомпозитов на основе ПО с МУНТ и УДС.....	37
Глава 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.	39
2.1. Объекты исследования.	39
2.2. Методика приготовления нанокомпозитов.	43
2.3. Приготовление стандартных образцов для испытаний.....	44
2.4. Методы исследования НКПМ ПЭВП.	45
2.4.1. Исследование деформационно-прочностных свойств.	45
2.4.2. Методика проведения термогравиметрического анализа (ТГА).	53
2.4.3. Методика проведения дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК).	56
2.4.4. Методика испытаний НКПМ ПЭВП на стойкость к действию УФ излучения.	60
2.4.5. Оценка огнестойкости НКПМ.	60
2.4.6. Исследование бактерицидных свойств НКПМ.....	63
Глава 3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.	65

3.1. Свойства НКПМ на основе ПЭВП и М УНТ	65
3.1.1. Сравнительный анализ свойств газофазного ПЭВП и нового класса полиэтиленов PERT для производства труб.....	65
3.1.2. Свойства НКПМ на основе ПЭВП и МУНТ.	68
3.2. Механические и термические свойства НКПМ на основе трубных марок ПЭВП и МУНТ.	69
3.3. Некоторые свойства НКПМ на основе ГПЭВП, PERT и УДС.....	76
3.4. Свойства смесей ГПЭВП + PERT.....	81
3.4.1. Механические свойства модифицированных смесей полиэтиленов...	81
3.5. Модификация полипропиленов.	86
3.5.1. Химическая модификация ПП как механизм регулирования реологических свойств.	87
3.5.2. Свойства ППКР, модифицированных нанодисперсными материалами неорганической природы.	90
3.5.3. Некоторые свойства НКПМ ГПП+УДС.	91
3.5.4. Криогенные свойства НКПМ ГПП+УДС.	93
3.5.5. Разработка самозатухающих НКПМ на основе ГПП.	95
3.6. Некоторые особенности структурно-химической модификации ГППКР.	97
3.7. Свойства многокомпонентных НКПМ на основе ПЭВП с мультифункциональными свойствами.....	101
3.8. Исследование комплекса физико-механических свойств НКПМ на основе ПЭВП.	104
3.8.1. Термические свойства и светостойкость НКПМ на основе ГПЭВП.	105
3.8.2. ДСК-анализ НКПМ на основе ГПЭВП и ГППКР.....	107
3.8.3. Бактерицидные свойства НКПМ.	110
3.8.4. Сравнительная оценка свойств НКПМ на основе ГПЭВП для производства напорных труб.	118
3.9. Механизмы формирования макродинамических свойств НКПМ как взаимовлияние компонентов гетерогенной системы.	119
3.10. Некоторые особенности совместного применения нанодобавок различной природы: МУНТ и УДС как вариант реализации «двойной нанотехнологии».....	129
ВЫВОДЫ:	131
ЛИТЕРАТУРА	133

Принятые сокращения

ПКМ – полимерный композиционный материал;

НКПМ – нанокomпозиционный полимерный материал;

ПЭВП / ГПЭВП – полиэтилен высокой плотности / газофазный ПЭВП;

ПП/ГПП- полипропилен / газофазный ПП;

ППКР/ ГППКР - ПП с контролируемой реологией/ газофазный ППКР

ПО – полиолефины;

УНТ – углеродные нанотрубки;

МУНТ – многослойные углеродные нанотрубки;

УДС – ультрадисперсная металлическая среда;

ПЭВД – полиэтилен высокого давления;

ПЭНП – полиэтилен низкой плотности;

ПЭНД – полиэтилен низкого давления;

СС – слоистые алюмосиликаты;

ОП – органический пероксид;

PERT - трубный ПЭВП фирмы «DOW»;

АМ - антимикробная добавка;

АП - антипирен;

ДН - технологическая процессинговая добавка;

ПТР - показатель текучести расплава.

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. Полиолефины (ПО) являются наиболее крупнотоннажными термопластами, доступными по шкале «цена-качество» и востребованными во всех отраслях экономики. Одной из таких отраслей является производство пластмассовых труб различного назначения.

В настоящее время производство и применение пластмассовых труб во всех странах расширяется, и эта тенденция будет только усиливаться в перспективе. ПО – основной материал для изготовления трубопроводов различного назначения и занимают ведущие позиции среди термопластов по ассортименту получаемых на их основе полимерных композиционных материалов (ПКМ). Трубы из ПО стойки к агрессивным средам, эластичны, долговечны, технологичны, что позволяет их применение в промышленности, сельском хозяйстве и для бытовых целей. Однако, не всегда уровень и спектр комплекса характеристик существующих трубных марок ПО достаточны для применения в широком диапазоне эксплуатационных условий. Кроме того, на мировом рынке практически отсутствуют трубные мономатериалы из ПО, обладающие высоким уровнем функциональных свойств, сочетающим повышенные механические, термические, светостойкие, огнестойкие, бактерицидные, криогенные и ряд др. специфических, но важных для трубопроводов, свойств. В связи с этим для удовлетворения возрастающих требований к трубам ассортимент ПКМ на основе базовых марок и промышленных рецептур, смесей и сплавов ПО постоянно расширяется. Разработка новых ПКМ путем модификации промышленных ПО является наиболее доступным и эффективным методом направленного изменения физико-химических свойств по сравнению с разработкой и внедрением в производство новых синтетических полимеров.

Анализ состояния проблемы показывает, что создание нового поколения ПКМ с использованием классических приемов модификации полимерных матриц традиционными ингредиентами в значительной степени исчер-

пало себя. Новые прорывные решения могут быть реализованы с использованием основных принципов нанотехнологий с применением нанодисперсных усиливающих ингредиентов. В этом случае вклад уникальных свойств нанонаполнителей-модификаторов в формировании нового уровня свойств ПКМ становится столь существенным, что приводит к значительным, а часто и неаддитивным изменениям тех или иных конструкционных и/или функциональных характеристик.

В связи с вышеизложенным в данной работе представлены результаты разработки и исследования комплекса эксплуатационных свойств, включая ряд специфических, многофункциональных нанокпозиционных полимерных материалов (НКПМ) на основе различных трубных марок ПЭВП, ПП их смесей, модифицированных углеродными нанотрубками УНТ, ультрадисперсными металлическими средами УДС, бактерицидными добавками, антипиренами и др. модификаторами. В работе также значительное внимание уделено механизмам взаимодействия и взаимовлияния между компонентами НКПМ, определяющими конечные свойства конденсированных материалов.

Целью данной работы являлась разработка и исследование комплекса свойств НКПМ на основе ПО, наноразмерных и функционализированных добавок, обладающих многофункциональными свойствами для производства труб различного назначения. В работе также значительное внимание уделено механизмам взаимодействия и взаимовлияния между компонентами НКПМ, определяющими конечные свойства конденсированных материалов.

Для достижения поставленной цели были решены следующие **задачи**:

- исследование влияния ряда наноразмерных и функционализированных добавок на физико-химические свойства исходных трубных марок ПЭВП, ПП и смесей на их основе;
- разработка оптимальных составов многокомпонентных НКПМ, обладающих высоким уровнем функциональных свойств на основе ПО;
- проведение комплексного исследования механических, термических,

светостойких, огнестойких, бактерицидных и др. специфических функциональных свойств оптимальных составов полученных НКПМ в зависимости от концентрации, типа и сочетания модификаторов;

- выявление некоторых аспектов механизмов взаимодействия и взаимовлияния между матричным полимером и нанонаполнителями-модификаторами.

Научная новизна работы. Разработан ряд новых НКПМ на основе различных трубных марок ПЭВП и ПП, наноразмерных и функционализированных добавок, с расширенным и повышенным уровнем функциональных свойств, для производства труб различного назначения. Исследовано влияние нанонаполнителей-модификаторов различного механизма действия на структуру и свойства разработанных НКПМ. Новые трубные НКПМ сочетают повышенные механические и теплофизические свойства с рядом специфических свойств как бактерицидные, светостойкие, огнестойкие и др. в моно материале.

Практическая значимость. Разработанные новые НКПМ, как универсальные трубные моно материалы, обладают повышенным и расширенным комплексом, т.е. новым уровнем функциональности и физико-химических свойств, отвечающим требованиям современных производств и потребителей. Результаты работы могут быть использованы для замены действующих устаревших трубных коммуникации разных типов и при создании новых трубных конструкции, эксплуатируемых в более жестких, в том числе, и климатических условиях.

Личный вклад автора. Все исследования проводились автором лично или при его непосредственном участии. При этом автор определял как задачи научного исследования, так и основные методы их решения, выполнил описание и интерпретацию результатов, формулировал выводы. Соавторы работ участвовали в обсуждении полученных результатов.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались и

обсуждались на IX, X, XI, XII Международных научно-практических конференциях «Новые полимерные композиционные материалы» (г. Нальчик, 2013-2016), студенческой научной конференции «ПРОРЫВ-2014», а также на Международных научно-практических конференциях студентов, аспирантов и молодых ученых «ПЕРСПЕКТИВА -2014, 2015, 2016».

Публикации результатов. По материалам диссертационной работы опубликовано 17 печатных работ, из которых 4 в рецензируемых журналах и изданиях.

Структура и объем работы. Диссертация изложена на 151 страницах, включает 32 рисунка и 32 таблицы. Работа состоит из введения, 3-х глав, выводов и списка цитируемой литературы, включающего 184 наименований.

Глава 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1. ПЭВП: характеристика основного комплекса физико-химических и технологических свойств. Основные направления применения

Полиолефины, в силу оптимального сочетания комплекса физико-химических, технологических и эксплуатационных свойств, занимают ведущее место по темпам и объемам производства из всего спектра термопластичных полимерных материалов [1, 2]. Ускоряющийся технический прогресс ставит новые проблемы перед полимерным материаловедением. Решение перманентно возникающих вопросов современной техники и технологии возможно при создании прогрессивных полимерных композиционных материалов ПКМ с новым уровнем и спектром свойств. В то же время, можно утверждать, что создание новых классов полимерных материалов с использованием устоявшихся классических приемов модификации полимерных матриц традиционными методами и, в частности, дисперсными наполнителями-модификаторами с микро - и макроразмерными частицами, в определенной степени, исчерпало себя и не обеспечивают переход на новый уровень эксплуатационных характеристик [1, 2]. Полиолефины и, в частности, полиэтилен и полипропилен занимают более половины в суммарном объеме мирового производства различных классов полимеров. Широкий набор методов синтеза и доступное сырье, и как следствие этого разнообразный спектр физико-химических, технологических и специфических свойств составляет основу для производства многочисленных композиционных материалов, на базе полиолефинов [1, 2, 13, 14]. Промышленные марки полиэтиленов находят применение во всех отраслях экономики для производства изделий самого различного назначения: в машиностроении, электротехнике и электронике, нефтегазовой и химической отраслях, сельском хозяйстве, производстве бытовых приборов и др.

Полиэтилен высокой плотности ПЭВП (низкого давления) является одним из основных термопластов для изготовления трубопроводов различного

назначения и занимает доминирующее место по разнообразию получаемых на его основе модифицированных композиционных материалов. В настоящее время промышленностью производится значительный набор различных марок полиэтилена высокого давления (ПЭВД) с пониженной плотностью (ПЭНП), среднего давления (ПЭСД) и низкого давления (ПЭНД) с повышенной плотностью (ПЭВП). Они различаются значениями плотности, кристалличности и рядом др. свойств. Полиэтилен и полипропилен обладают комплексом свойств, в котором удачно сочетаются относительно высокие деформационно-прочностные свойства, способность переходить в высокоэластическое состояние с отличной технологичностью, позволяющей переработку всеми высокопроизводительными методами, включая изготовление изделий сложной конфигурации [15].

1.2. Особенности технологической схемы производства газофазного ПЭВП

Технологическая схема промышленного производства ПЭ газофазным методом фирмы «Юнион Карбайд» включает процесс ионно-координационной полимеризации этилена в грушевидном полимеризаторе-реакторе в кипящем (псевдоожигенном) слое под давлением 2 МПа и температуре 90-100 °С (более мягкие условия по сравнению с синтезом ПЭНД радикальной полимеризацией). В нижней части полимеризатора расположена перфорированная платиновая решетка для равномерного распределения подаваемого этилена и создания псевдоожигенного слоя, а в верхней части – расширенная зона, понижающая скорость газа и улавливающая основную массу частиц порошкообразного полимера. Температурный режим полимеризации этилена осуществляется этиленом, охлаждаемым в теплообменнике циркуляционного контура. Технологическая схема предусматривает автоматическую подачу катализатора (хромоцены, нанесенные на силикагель), мономера (этилен), водорода (регулятор молекулярных характеристик) и автоматическая выгрузка полимера с применением электронных логических си-

стем управления. Стадия полимеризации имеет узел удаления низкомолекулярных продуктов путем непрерывного вывода после теплообменника определенной части циркулирующего газа [16].

Полипропилен с нормативными свойствами получают по механизму ионно-координационной полимеризации, используя катализаторы Циглера – Натта (TiCl_3 (TiCl_4 или VCl_4) – AlR_3) [1, 2, 15]. В зависимости от строения катализатора возможно образование как синдиотактического, так и изотактического полипропилена, причем последний имеет существенно большее прикладное значение и в целом является более доступным полимером. Широкое применение полиэтилена и полипропилена в первую очередь связано с доступностью и дешевизной этих полимеров, получаемых из этилена и пропилена, которые являются основными продуктами крекинга углеводородов нефти. С другой стороны, полиэтилен и полипропилен обладают универсальным комплексом свойств, сочетая достаточно высокую прочность, прозрачность, способность переходить в высокоэластическое состояние и хорошую обрабатываемость. Технологичность переработки полиэтилена и полипропилена высокопроизводительными методами из расплава, позволяет варьировать режимы переработки в широких пределах, что способствует расширению ассортимента получаемых изделий [15]. Особенностью стереорегулярного полипропилена и полиэтилена низкого давления является высокая степень кристалличности, составляющая 50-75 % и 80-90 % соответственно. Полиэтилен и полипропилен кристаллизуются преимущественно с образованием сферолитов, размер которых варьируется от десятков до сотен мкм в зависимости от условий охлаждения расплава [17]. Полиэтилен и полипропилен обладают высоким уровнем стойкости к агрессивным средам, атмосферостойкостью, низким водопоглощением и хорошей прозрачностью. Температурный интервал плавления полиэтилена на 30-50 °C ниже, чем у изотактического полипропилена, который сохраняет нормативные свойства (кратковременно) до 120 -130 °C и долговременно до 100 °C [18-19]. Важными свой-

ствами полипропилена являются низкая плотность, газопроницаемость и хорошие диэлектрические свойства. К недостаткам можно отнести низкую стойкость к ударным нагрузкам при минусовых температурах и как следствие этого низкую морозостойкость [19]. Для повышения ударной вязкости и морозостойкости полипропилена используют пластификацию, а также сополимеризацию с этиленом – блок-сополимеры и др. приемы [20-23].

1.3. Свойства ПЭВП и ПП трубных марок

Таблица 1

Физико-механические свойства газофазного ПЭНД по маркам [16]

Показатель	271-70	272-74 272-75	273-71	274-73	275-73 275-75*	276-73 276-75*
Плотность кг/м ³	950-955	953-956	959-967	956-961	959-964	959-964
Показатель текучести расплава г/(10 мин)	0,28-0,48	0,3-0,55	0,3-0,5	0,6-1,12	2,6-3,2	2,6-3,2
Предел текучести при растяжении, МПа	22,6	22,6	22,6	26,0	26,0	26,0
Разрушающее напряжение при растяжении, МПа	21,6	20,6	20,6	23,5	21,6	23,5
Относительно удлинение при разрыве, %	450	450	550	450	450	450
Ударная вязкость образца с надрезом, кДж/м ²	-	-	-	-	-	6-5
Стойкость к растрескиванию, ч	500	100	500	-	-	10

ПЭНД 273-79, 273-83 применяют для производства газовых и водонапорных труб, фитингов, переходников. Область применения труб: промышленное и хозяйственно-питьевое водоснабжение. В настоящее время значительным спросом пользуются экструзионные марки PE 6844, PE 6948 сопо-

лимеры этилена с гексеном-1, которые являются базовыми компонентами промышленной рецептуры для производства деталей трубопроводов (ТУ 6 – 11 – 00206368 – 25 – 93. ООО «Ставролен»). В этом сегменте они составляют серьезную конкуренцию популярным маркам для производства напорных трубопроводов класса ПЭ-80; ПЭ 100 [5]. Полимерные трубные материалы классифицируются по параметрам минимальной длительной прочности MRS- показателю коэффициента запаса прочности, который используется для расчета рабочего давления трубопровода. Трубные марки ПЭВП сокращенно обозначаются как MRS 6.3, MRS 8 и MRS 10, что соответствует ПЭ 63, ПЭ 80 и ПЭ 100. Из-за низкой стойкости к растрескиванию сейчас использование ПЭ 63 в производстве напорных труб резко сократилось, уступив рынок ПЭ 80 и ПЭ 100. Они обладают повышенными свойствами по сравнению с ПЭ 63. Наибольшим спросом на рынке пользуется марка ПЭ 100 как улучшенная модификация ПЭ 80:

- лучший ресурс эксплуатации трубопроводов;
- предел прочности при внутреннем растяжении у ПЭ 100 более 1000 часов (у ПЭ 80 – 700 часов);
- плотность ПЭ 100 более высокая, чем у ПЭ 80, и как следствие, ПЭ 100 может выдерживать более высокие нагрузки, что позволяет изготавливать трубы на расчетное давление при меньшей толщине стенки;
- пропускная способность трубы из ПЭ 100 на 20% выше, чем у трубы из ПЭ 80 того же номинального диаметра, а потери давления на 30 % меньше;
- труба из ПЭ 100 имеет погонный вес на 20% ниже, чем труба из ПЭ 80, что позволяет экономить на затратах на транспортировку и монтаж трубопроводов;
- помимо высокой прочности, ПЭ 100 обладает очень высокими показателями стойкости к медленному и быстрому растрескиванию, превосходя по этому показателю ПЭ 80 в несколько раз;

- ПЭ 100 более морозоустойчив, а его стойкость к царапинам и другим поверхностным повреждениям выше, чем у ПЭ 80;
- использование ПЭ 100 для производства труб большого диаметра позволяет в отдельных случаях значительно снизить материалоемкость труб, уменьшая наружный диаметр без потерь проходного сечения;
- ПЭ 80 в основном используется для производства труб маленького диаметра [24].

Сейчас на полимерном рынке наблюдается дефицит трубных ПЭ класса ПЭ 100 и в условиях плановых замен металлических и старых пластмассовых труб (изношенность более 70%) на новые, конечно, импорт неизбежен. В сложившейся ситуации весьма перспективными заменами ПЭ 80 и ПЭ 100 являются трубные ПЭ корейского производства: Daelimpoly TR-480BL – аналог ПЭ 80, черный, Hiden 600 BL – аналог ПЭ 100 черного цвета производства компании Daelimpoly. Это ударопрочный материал, стойкий к статическим и циклическим давлениям, долговечны и износоустойчивы. Основные технические характеристики этих марок представлены в табл. 2а, 2б.

Таблица 2а

Характеристики Daelimpoly TR-480BL

Характеристики	Тестирование	Единица измерения	Показатель
ПТР (190°C, 5 кг)	ASTM D 1238	г/(10 мин)	0,65
Плотность	ASTM D 1505	г/см ³	0,953
Проверка на прочность (растяжение материала при испытывании им нагрузки на растяжение 50 мм/мин)	ASTM D 638	кг/см ²	230
Критическое удлинение (50 мм/мин)	ASTM D 638	%	>600
Прочность по Изоду (23°C)	ASTM D 256	кг·см/см	без разрыва
Модуль гибкости	ASTM D 790	кг/см ²	8000
Время окисления кислородом (200°C)	ASTM D 3895	мин	>60
Устойчивость к воздействию окружающей среды (Условие В, F20)	ASTM D 1693	часы	>2,000

Свойства Hiden P 600 BL

Свойства	Показатель	Единицы Измерения
Плотность	0,960	г/см ³
ПТР	0,23	г/(10 мин)
Усадка (линейная)	1,5 – 2,5	%
Водопоглощение	-	%
Предел текучести при растяжении	240	КДж/см ³
Удлинение при разрыве	> 600	%
Модуль упругости при изгибе	9.500	КДж/см ³
Твердость по Роквеллу	40	Шкала Роквелла
Ударопрочность по Изоду с надрезом	> 50	КДж см / см
Стойкость к растрескиванию под действием напряжения окружающей среды	> 5000	час, F 50
Температура плавления	133	°С
Температура размягчения по Вика	124	°С
Температура остаточной деформации	65	°С
Температура хрупкости	< -70	°С
Термическое расширение (линейное)	1,5	10 ⁻⁴ см/(см °С)
Удельное объемное сопротивление	1	1·10 ¹⁷ Ом·см
Саженаполнение	2,3	%

Трубы из ПЭВП получили широкое применение во всех странах, в том числе и РФ благодаря хорошему сочетанию «цена– качество». Они устойчивы к минусовым температурам вплоть до – 60 °С, а некоторые марки и до – 100 °С. Это значительно расширяет климатические условия эксплуатации и позволяет проводить их прокладку даже в зимних условиях. В то же время трубам из ПЭВП присущ ряд существенных недостатков: они горючие, ускоренно разрушаются в условиях термо - и фотоокислительной деструкции, нестойки к ароматическим окислителям и с относительно высоким коэффициентом линейного расширения. Однако многие недостатки ПЭ труб удалось устранить за счет их модификации [25-26].

1.4. Другие трубные полимерные материалы

В настоящее время для производства труб различного назначения используют большой ассортимент полимеров. Классификация материалов, используемых для изготовления пластмассовых трубопроводов включает ПЭ, ПП, ПБ, ПВХ, ХПВХ, ПВДФ, АБС, термореактивные композитные материалы и др. [3-8].

Поливинилхлоридные трубы

Поливинилхлорид – термопластичный полимерный материал, который получают путем суспензионной или эмульсионной полимеризации винилхлорида. Добавлением к поливинилхлориду пластификаторов, наполнителей и разнообразных добавок в зависимости от их соотношения получают непластифицированный, твердый поливинилхлорид (НПВХ) – для изготовления труб и соединительных деталей и пластифицированный, мягкий поливинилхлорид – для изготовления шлангов и гибких трубок. Поливинилхлорид перерабатывается в изделия экструзией, прессованием, литьем под давлением. Трубы из непластифицированного поливинилхлорида характеризуются высокой прочностью, химической стойкостью, не растрескиваются. ПВХ является самозатухающим материалом, поскольку наличие атомов хлора сдерживает процесс горения. Изделия между собой соединяются путем сваривания или склеивания. Трубы из НПВХ по сравнению с трубами из ПЭ более чувствительны к ударам при низких температурах. Для изготовления труб и фитингов для систем отопления используют хлорированный поливинилхлорид (ХПВХ). Трубы из ХПВХ используют преимущественно в системах водоснабжения и водоотведения. Они негорючие и обладают меньшим коэффициентом линейного теплового расширения по сравнению с другими пластиковыми трубами. Благодаря этому использование данных труб чрезвычайно эффективно при устройстве стояков больших диаметров [3, 4].

Трубы из поливинилхлорида (ПВХ), появившиеся в 30 годы постепенно стали вытеснять из рынка традиционных металлических материалов. Они

популярны и в настоящее время из-за низкой стоимости в сочетании с хорошими потребительскими характеристиками как долговечность, прочность, простота установки (трубы из поливинилхлорида и хлорированного поливинилхлорида легко обрабатываются механически, склеиваются и технология этого процесса давно освоена строителями). ПВХ И ХПВХ – жесткие материалы, используемые в основном в системах водоснабжения и в силу своей высокой химической стойкости в различных производственных трубопроводах, особенно в вертикальных толстостенных трубопроводах больших диаметров. Трубы из ПВХ могут эксплуатироваться до 60 °С, а из ХПВХ – до 95 °С кроме того они трудногорючие с низким коэффициентом линейного термического расширения.

К недостаткам ПВХ-труб можно отнести выделение ряда токсичных веществ (в том числе набор хлорированных) с течением времени и при невысоких температурах. По этой причине ПВХ не соответствует возросшим требованиям по устойчивости к различным чрезвычайным ситуациям и пожару, т.к. горении выделяет ядовитые газы. ПВХ-трубы, в основном, применяют для подземных трубопроводных коммуникаций вне зданий [4-6].

Полипропиленовые трубы.

Полипропилен – это синтетический термопластичный полимер, который получают ионной полимеризацией пропилена CH_2CHCH_3 . Полипропилен характеризуется высокой ударной прочностью, стойкостью к циклическим нагрузкам, износостойкостью, низкими пара- и газопроницаемостью и коэффициентом диффузии, высокими диэлектрическими характеристиками. Полипропилен находит широкое применение во всех отраслях экономики: авто- и авиастроении, электротехнике и электронике, производстве технического волокна, труб, пленок и др. Для полипропилена характерна высокая устойчивость к многократным изгибаниям и стиранию. По сравнению с полиэтиленом полипропилен более стоек к поверхностно-активным веществам. Основным недостатком полипропилена является низкая стойкость к минусо-

вым температурам – до – 25 °С. Однако этот недостаток устраняется в статистических и блок-сополимерах этилена с пропиленом минусовая рабочая температура которых доведена до – 70 °С. Полипропиленовые трубы менее гибки по сравнению с трубами из сшитого полиэтилена и полибутена, что не позволяет изгибать их до минимальных радиусов при устройстве систем напольного отопления. Трубы из полипропилена применяются преимущественно в производственных и бытовых системах холодного и горячего водоснабжения и водоотведения. Типичным представителем трубных полипропиленов является марка PPRC (см. табл.3) [4-7].

Таблица 3

**Основные физико-механические свойства материала PPRC (тип 3)
ТУ 2248-032-00284581-98**

Наименование	Методика измерений	Величина
Плотность	ГОСТ 15139	0,9 г/см ³
Температура плавления	ГОСТ 21553	149 °С
Предел текучести при растяжении	ГОСТ 11262	24-25 Мпа
Предел прочности при разрыве	ГОСТ 11262	34-35 Мпа
Относительное удлинение в момент достижения предела текучести	ГОСТ 11262	50 %
Коэффициент линейного расширения	ГОСТ 15173	0,15 мм/(м·°С)
Теплопроводность при 20°С	DIN 52612	0,24 Вт/(м°·С)
Удельная теплоемкость при 20°С	ГОСТ 23630	2 кДж/(кг·°С)

Полибутеновые трубы.

Полибутен – термопластичный полимер, который получают полимеризацией бутилена $\text{CH}_2\text{CHC}_2\text{H}_5$. Полибутен характеризуется высокой стойкостью к растрескиванию под нагрузкой, имеет низкую ползучесть (в 50 раз меньшую, чем у полиэтилена), очень гибкий. Менее твердый по сравнению с

полипропиленом и полиэтиленом низкого давления. Износостойкий, морозостойкость до $-50 \div -60$ °С – больше, чем у полипропилена. По сравнению с другими полиолефиновыми трубными материалами полибутен обладает более высоким сопротивлением к продолжительной статической нагрузке. Полибутен характеризуется довольно низкой ползучестью при жестких условиях: время нагрузки превышает 10000 ч. Кроме отличных механических и термических свойств полибутен стоек к агрессивным средам, а также имеет более высокую огнестойкость, позволяющую применение во многих сферах [4, 6].

1.5. Свойства химически модифицированных ПЭВП трубных марок

Большинство трубных термопластичных полимеров, обладающих традиционным комплексом физико-химических и технологических свойств успешно заменяют трубы из других материалов. Однако к трубам, эксплуатируемым в жестких климатических условиях и специфических средах предъявляются особые требования, выходящие за пределы нормативных показателей. Такие обстоятельства требуют придания им специфических свойств, которые могут быть реализованы с помощью различных методов модификации. Проблемам химической модификации полиэтиленов посвящен огромный массив научно-прикладных работ [27-41].

В настоящее время на мировом рынке доминируют несколько видов химически модифицированных трубных марок ПЭВП, превосходящих по своим свойствам традиционные промышленные рецептуры. К ним можно отнести:

- PE-X – сшитый полиэтилен (cross-linked polyethylene) [37, 39, 40] ;
- PE-RT – полиэтилен повышенной термостойкости (polyethylene of raised temperature resistance) [33].

Эти материалы широко применяются в производстве труб различного назначения и характеризуются устойчивой тенденцией роста производства и расширением сферы применения.

ПЭВП - РЕ-Х – сшитый полиэтилен (cross-linked polyethylene).

Необходимость значительного упрочнения матрицы и расширения спектра свойств трубных марок ПЭВП привели к идее сшивки полиэтилена, которая была реализована еще в 70-х годах прошлого века. У сшитого ПЭВП и труб из такого материала, по сравнению с традиционными марками, более высокие показатели ударной вязкости, особенно при минусовых температурах, стойкости к медленному и быстрому распространению трещин, стойкости к агрессивным средам. Сшивка (неполное структурирование) различными способами (см. табл. 4) предполагает создание пространственной сетчатой структуры в ПЭВП за счет образования продольно-поперечных связей между макромолекулами полимера на уровне сильных когезионных связей. ПЭВП с трехмерной сетчатой структурой (cross-linked) имеет повышенную плотность и усиленную молекулярная связь между полимерными цепочками [36-42]. ПЭВП типа РЕ-Х – сшитый полиэтилен (cross-linked polyethylene) получают, вводя в исходный материал сшивающие добавки:

- пероксиды (РЕ-Ха);
- силаны (РЕ-Хb);
- или «прошивая» исходный полимер электронами (РЕ-Хс), выбивающими из полимерных макроцепей атомы водорода с последующим образованием трехмерных связей. Такая операция существенно повышает прочность материала, обеспечивая эксплуатацию труб из ПЭВП РЕ-Х при повышенных температурах.

Таблица 4

Способы получения сшитого ПЭВП марки РЕ-Х

№	Обозначение	Краткое описание способа	Степень сшивки по стандарту ASTM	Вид способа по методу воздействия
1	РЕХ-а	Сшивка органическими пероксидами или гидропероксидами	75	Химический

2	РЕХ-b	Сшивка органическими селанидами (силанами)	65	Химический
3	РЕХ-c	Сшивка потоком элементарных частиц	60	Физический
4	РЕХ-d	Сшивка азотированием	Не формируется	Химический

Анализ данных табл. 4 показывает, что варьируя способ сшивки, можно регулировать степень сшивки ПЭВП, т.е. соотношение «структура – свойства».

Таблица 5

Основные свойства ПЭВП РЕ-Х

Свойства	Ед. изм.	Стандарты испытаний	ПЭВП РЕ-Х
Плотность	г/см ³	ISO 1183	0,94
Показатель текучести расплава, 190°C; 2,16 кг	г/10мин	ISO 1133	0,33
Показатель текучести расплава, 190°C; 5,0 кг	г/10мин	ISO 1133	1,5
Точка плавления кристаллитов	°C	ISO 306 (A)	133
Точка плавления кристаллитов	Вт/м К	DIN 52612	0,36
Коэффициент линейного расширения	10 ⁻⁴ /°C	DIN 53752	1,4
Твердость (по Шору, шкала D)	-	ISO 868	60
Предел текучести при растяжении	МПа	ISO 527	20
Относительное удлинение при пределе текучести	%	ISO 527	20
Предел прочности при растяжении	МПа	ISO 527	38

Сшитый трубный ПЭВП РЕ-Х оказался достаточно универсальным материалом, пригодным для производства труб различного назначения в том числе:

- эксплуатируемых в сложных и жестких условиях:
- - холодное и горячее водоснабжение;
- отопление и вентиляция (обвязка калориферов);

- производственно-технологические трубопроводы;
- трубопроводные коммуникации водоочистки и водоподготовки;
- системы искусственного подогрева открытых площадок, парников, теплиц, футбольных полей и взлетно-посадочных полос;
- подключение погружных насосов на глубине до 280 метров, эксплуатируемых в агрессивной среде при температуре до $+110^{\circ}\text{C}$ без дополнительных поддерживающих стальных тросов.

К основным недостаткам трубных ПЭВП РЕ-Х можно отнести непригодность для применения при транспортировке нефтепродуктов или в местах, где возможен контакт с ними или продуктами переработки: маслами, растворителями, жирами.

ПЭВП класса PERT – трубный полиэтилен нового поколения Dowlex.

Успехи в области каталитической полимеризации и технологии производства сополимеров этилен- α -олефинов позволили разработать новое поколение сополимеров с повышенными эксплуатационными характеристиками [42-44]. Новый класс химически модифицированных со-мономерных ПЭВП: PERT (Polyethylene of Raised Temperature resistance) Dowlex отличаются повышенными физико-химическими свойствами. Новый уровень исходных свойств, особенно термических, реализуется в результате оптимального сочетания длины поперечных ответвлений макромолекул и молекулярных характеристик [45, 46]. В отличие от сшитых полиэтиленов, в которых не всегда стабильно долгосрочное упрочнение материала, особенно при экстремальных условиях эксплуатации (например повышенных температурах), свойства PERT довольно стабильны [44]. Основные отличительные свойства PERT определяются длинными октеновыми боковыми ответвлениями, образующими сложные структуры с фрагментами макромолекулы (рис. 1). Повышенные свойства PERT позволяют применение НКПМ на их базе для производства труб горячего и холодного водоснабжения и отопления и успешно конкурировать на рынке с аналогами - полимерными и металлическими тру-

бами.

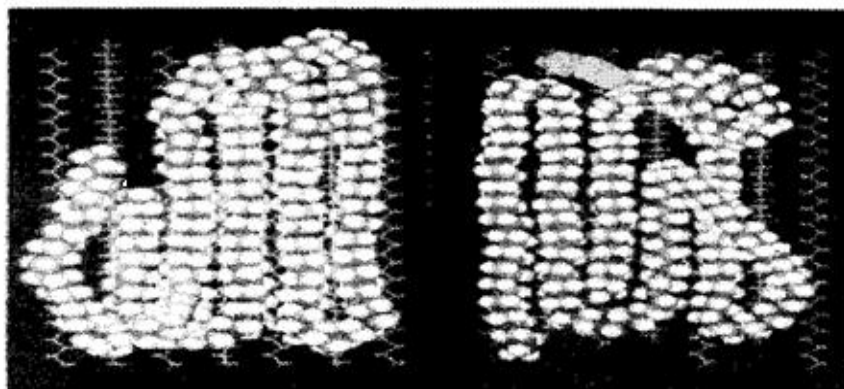


Рис. 1. Особенности кристаллизации линейного гомополимера этилена (слева) и PERT (справа)

Важным элементом упрочнения матрицы в PERT является повышение концентрации проходных цепей и прочности (рис. 2.).

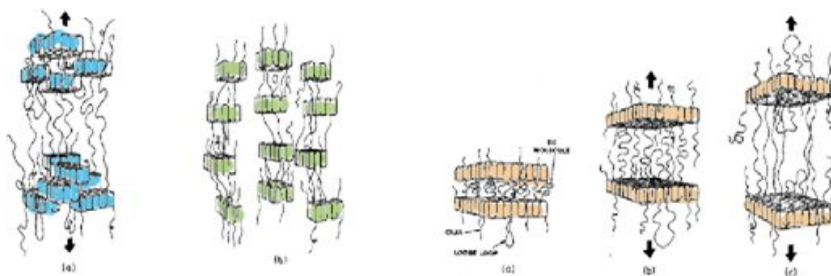


Рис. 2. Иллюстрация различия в механизмах деформирования линейного полиэтилена (слева) и PERT (справа).

Существенно также повышенное влияние числа атомов сомономера на вероятность (P) получения макромолекул с разветвлениями.

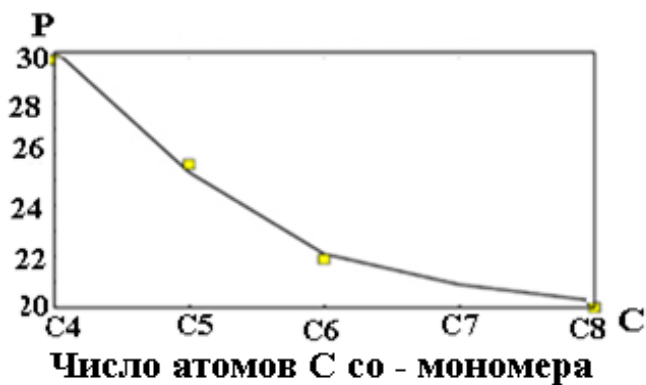


Рис.3. Зависимость вероятности формирования макромолекул с разветвлениями от числа атомов углерода

Свойства ПЭВП марки PERT

Свойства	Ед. изм.	Норма испытаний	PE-RT
Плотность	г/см ³	ISO 1183	0,93
ПТР при 190°C; 2,16 кг	г/(10 мин)	ISO 1133	0,7
ПТР при 190°C; 5,0 кг	г/(10 мин)	ISO 1133	2,2
Точка плавления кристаллитов	°C	ISO 306 (A)	122
Точка плавления кристаллитов	Вт/(м К)	DIN 52612	0,4
Коэффициент линейного расширения	10 ⁻⁴ /°C	DIN 53752	1,95
Твердость(по Шору, шкала D)	-	ISO 868	53
Предел текучести при растяжении	МПа	ISO 527	16,5
Относительное удлинение при достижении предела текучести	%	ISO 527	13
Предел прочности при растяжении	МПа	ISO 527	34
Относительное удлинение при достижении предела прочности	%	ISO 527	800
Модуль упругости (Юнга)	МПа	ISO 527	580

ПЭВП PERT, обладая свойствами, присущими ПЭВП PE-X, имеют ряд преимуществ над ними: они более стойки к УФ излучению; выше рабочая температура; выдерживают более высокие давления; в несколько раз меньше коэффициент линейного удлинения и более эластичны. Эти факторы делают трубы PERT высококонкурентными и более перспективными по шкале «цена – качество» [47].

1.6.Свойства дисперсно-наполненных ПО**1.6.1. Общие аспекты создания наполненных ПО**

В производстве дисперсно-наполненных полимеров преследуют несколько целей:

- понижение себестоимости продукции при сохранении или повышении качества;
- придание специфических свойств;
- улучшение проблемных свойств при удачном совмещении полимера с

наполнителем-модификатором.

Однако анализ научно-прикладной литературы, посвященной проблемам традиционных методов наполнения, показывает, что чаще всего дисперсное наполнение приводит к ухудшению ряда эксплуатационных свойств получаемого композиционного материала как, повышение нижней рабочей температуры композита, снижение ударной вязкости, рост вязкости расплава, модуля эластичности, ухудшение технологичности и др. [16, 24]. В конечном итоге комплекс физико-химических свойств дисперсно-наполненных полимерных композитов определяется взаимоотношением полимера и наполнителя, характеристиками наполнителя (дисперсность, геометрия частиц, концентрация наполнителя, возможная трансформация в матрице полимера и др. факторы [48-53]). Основным фактором, контролирующим комплекс свойств композитов, является термодинамическая или технологическая совместимость полимера и наполнителя. В случае хорошей совместимости, часто определяемой высокой энергией адгезии в системе полимер – наполнитель, в композитах формируется более высокий уровень комплекса свойств. При плохой совместимости, когда энергия адгезии между полимером и наполнителем ниже, чем между структурными элементами матрицы полимера, композит будет иметь пониженный комплекс свойств. [54-56]. В ряде случаев совместимость полимера и наполнителя можно повысить введением третьих бифильных по отношению к полимеру и наполнителю веществ (компатибилизаторы, полярные совместители и др. [57]). Важным фактором, определяющим свойства композита, является размер и форма частиц наполнителя [56]. Поскольку композиты являются гетерофазной системой, в случае хорошей совместимости повышение дисперсности наполнителя приводит к увеличению суммарной поверхности раздела, что значительно повышает энергию адгезии между полимером и наполнителем и как следствие – усиление матрицы композита. Кроме того, прочность композитов можно повысить за счет увеличения удельной поверхности частиц наполнителя при переходе от

правильной сферы к пористой, луковичной и др. конфигурациям [56]. В случае плохой совместимости уменьшение среднего размера и удельной поверхности частиц наполнителя заметно снижают физико-механические свойства композита [53, 58]. Вышеперечисленные факторы типичны для большинства дисперсно-наполненных композитов, хотя они далеко не исчерпывают всего разнообразия взаимоотношения и взаимовлияния полимера и наполнителя. Негативное влияние традиционных дисперсных наполнителей часто ставит задачу поиска новых типов эффективных наполнителей, резко улучшающих комплекс физико-химических, особенно проблемных свойств. В связи с этим несколько последних десятилетий интенсивно велись научные поиски новых наполнителей, способных перевести триаду «цена – качество – спрос» полимерных композитов на более высокий уровень экономической целесообразности. В этом направлении последние два десятилетия ознаменовались значительными успехами в области исследований и разработки наноматериалов и нанотехнологий [59]. Поэтому введение в оборот полимерной индустрии нового дешевого наполнителя, способного разделяться на частицы сильно анизодиаметричной формы, один из размеров которых около 1 нм, вызвало огромный интерес среди разработчиков полимерных материалов. За последние 10-15 лет различными группами исследователей были получены нанокompозиты на основе нескольких десятков полимеров и слоистых силикатов, многие из которых обладают интересными свойствами. Результаты этих исследований обобщены в обзорах [59-63]. Количество публикаций в зарубежной периодике по получению и свойствам нанокompозитов стремительно возрастает. Наиболее удачные разработки уже используются в промышленности для изготовления специальных покрытий, упаковочных пленок с повышенными барьерными свойствами, деталей автомобилей, электронных устройств и т.д.[59-61].

Применение концепции нанотехнологий в полимерной отрасли открывает огромные перспективы, и как все новое масштабное, они реализуются на

стыке нескольких направлений науки и производства. Нанотехнологии значительно расширяют возможности для научных работников, технологов, проектировщиков и производителей новые методы и приемы производства полимерных материалов с заранее заданными свойствами, а иногда уникальными, путем управляемого дизайна наноматериалов на супрамолекулярном уровне.

1.6.2. Слоистые алюмосиликаты в качестве дисперсных нанонаполнителей для ПО

Глинистые материалы, содержащие слоистые алюмосиликаты (СС) щелочного или щелочноземельного происхождения находят широкое применение в качестве активного модификатора в нескольких десятках научно-производственных направлений в различных отраслях экономики. В связи с этим исследования этих материалов и технологии их приложений являются актуальными. В настоящее время слоистые алюмосиликаты относят к группе наиболее перспективных наполнителей-модификаторов для полимерной индустрии в производстве полимерных композиционных материалов [64]. В строении атомных решеток большинства слоистых силикатов выделяют два структурных элемента [65-68]. Первый элемент состоит из двух слоев плотноупакованных атомов кислорода или гидроксильных групп, между которыми в октаэдрической координации расположены атомы алюминия, железа или магния на равном расстоянии от 6 атомов кислорода или гидроксидов. Второй элемент структуры состоит из кремнекислородных тетраэдров в которых атом кремния равноудален от четырех атомов кислорода или гидроксильных групп в зависимости от требований баланса структуры, образованной тетраэдрами с атомами кремния в их центрах [69]. Из группы слоистосиликатных наполнителей-модификаторов наибольший интерес представляет диоктаэдрический смектит – монтмориллонит семейства 2:1, состоящий из двух кремнеоксидных тетраэдров, окружающих алюмооксидный октаэдр и образующих тетраэдрические и октаэдрические сетки (рис. 4). Последние

формируют пластины толщиной 0.96 нм, которые, собственно, и выполняют роль наполнителя-модификатора [70-73].

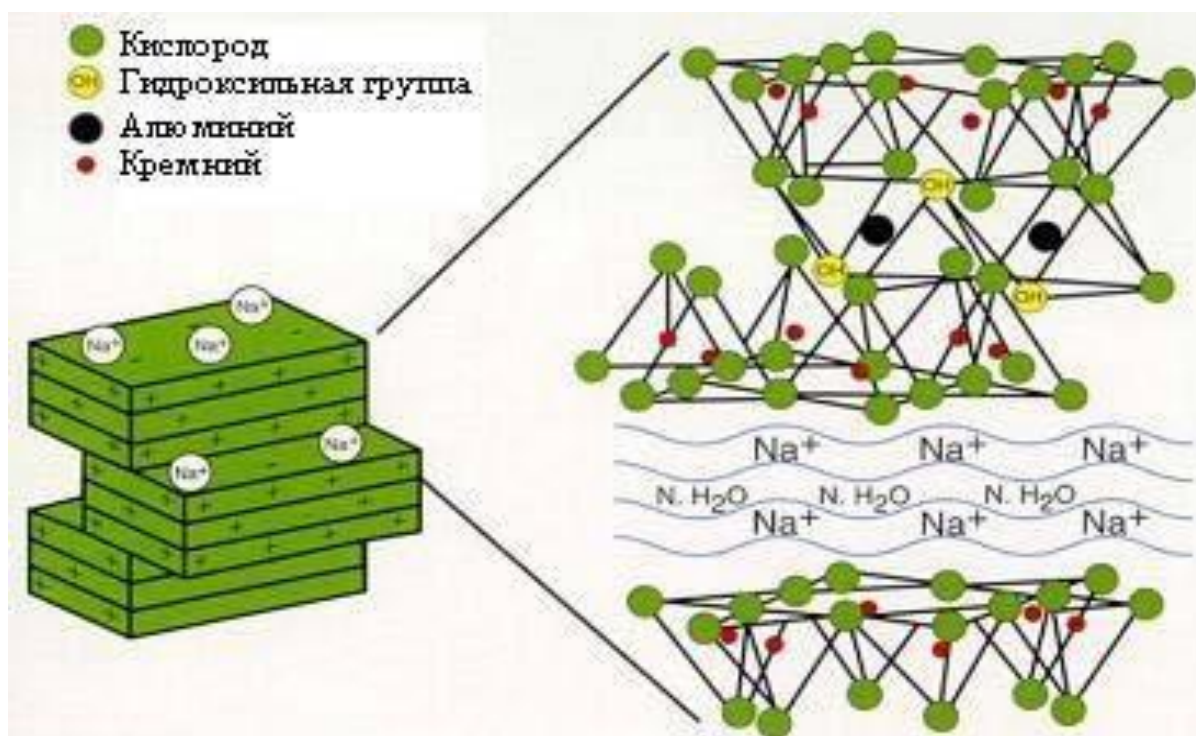


Рис. 4. Схематическое изображение структуры монтмориллонита

Технологически корректное совмещение слоистых алюмосиликатов с матрицей термопластичных полимерных материалов позволяет во многих случаях улучшить механические свойства за счет повышения модуля упругости, а иногда и ударной вязкости. Кроме того, в нанокомпозитах «термопласт + слоистый силикат» существенно повышается огнестойкость и стойкость к агрессивным средам [74,75].

Монтмориллонит относится к природным алюмосиликатным бентонитовым глинам с выраженными ионообменными свойствами. Уровень селективности ионного обмена в монтмориллонитах определяется зарядом катионов: полизарядные катионы способны вытеснять из межплоскостного пространства катионы меньшей зарядности. Катионы щелочных металлов натрия и особенно лития вытесняются практически всеми катионами, включая четвертичные аммонийные [70-73]. Эти свойства монтмориллонита, в основном, и определяют перспективы применения слоистых силикатов в качестве наполнителя – модификатора полимеров.

Технологически корректное совмещение слоистых алюмосиликатов с матрицей термопластичных полимерных материалов позволяет во многих случаях улучшить механические свойства за счет повышения модуля упругости, а иногда и ударной вязкости. Кроме того, в нанокompозитах «термопласт + слоистый силикат» существенно повышается огнестойкость и стойкость к агрессивным средам [74, 75].

Органомодификация монтмориллонита в результате реализации ионного обмена позволяет использовать его для наполнения и модификации как полярных, так и неполярных полимеров. Часто полярные полимеры совместимы с исходным монтмориллонитом и эффект модификации и наполнения может быть достигнут без обработки монтмориллонита [49]. В случае неполярных полиолефинов как ПЭВП, ПП и др., для эффективного совмещения последних с ММТ требуется предварительная модификация поверхности ММТ путем ионного обмена ионов Na^+ на длинноцепочечные аммонийные катионы. Такая операция гидрофобизует ММТ и резко повышает его совместимость с полиолефином, что в последующем позволяет получение ряда композитов, свойства которых, во-многом, определяется характером взаимодействия в системе полимер + монтмориллонит [75-77]. Варьируя методы и условия изготовления нанокompозитов полимер + ММТ можно реализовать множество вариантов их сочетаний из которых выделяют следующие предельные:

- микрокомпозиты, когда макромолекулы полиолефинов не проникают в тактоиды ММТ;
- интеркалированный нанокompозит, когда макромолекулы (или их фрагменты) полиолефинов проникает в тактоиды, либо с увеличением межплоскостного расстояния, либо без значительного нарушения геометрии межплоскостных пространств;
- эсфолиированный нанокompозит, когда тактоиды распадаются на отдельные плоскости и хаотически перемешиваются с макромолекулами

полиолефинов. Основным достоинством композитов ПО + СС является реализация потенциала высокой дисперсности ММТ с наноразмерными частицами, влияющими на комплекс физико-химических свойств полимеров. ПМНК с СС, часто приобретают либо новые свойства, либо повышенный комплекс эксплуатационных свойств. К последним можно отнести повышенные термостойкость, термостабильность, огнестойкость, стойкость к агрессивным средам, низкие газопроницаемость и паропроницаемость [78-81]. Однако сейчас можно констатировать, что СС чаще всего влияют на упругие свойства ПНКМ и общей тенденцией в вопросах модификации полиолефинов является повышение модуля упругости и огнестойкости. [73-77].

Применение нанотехнологий, на примерах НКПМ ПО + СС, в полимерной отрасли открывает большие перспективы, и как все новое масштабное они реализуются на стыке нескольких направлений науки и производства. Нанотехнологии открывают для научных работников, технологов - проектировщиков и производственников новые методы и приемы производства полимерных материалов с заранее заданными свойствами, а иногда уникальными, путем управляемого дизайна на супрамолекулярном уровне. В этом отношении особенно интересными и эффективными оказались НКПМ, содержащие нанодисперсные углеродные (УНТ) и металлические (УДЧ) частицы.

1.6.3. Использование нанодисперсных углеродных и металлических материалов в качестве наполнителей-модификаторов ПО

В настоящее время интенсивно ведутся научно-прикладные работы с целью использования потенциала углеродных наноматериалов, как наполнителей-модификаторов для различных классов полимеров [82-85]. Это связано с выдающимся комплексом свойств углеродных наноматериалов: высокой удельной поверхностью, достигающей до нескольких сотен $\text{м}^2/\text{г}$, электрическими свойствами и превосходными механическими характеристиками. Так,

модуль упругости некоторых типов углеродных нанотрубок может достигать значения в 1 ГПа. Такие свойства УНТ позволяют использовать их в качестве эффективных наполнителей-модификаторов полимерных матриц для кардинального изменения механических, термических, реологических, электрических, теплофизических и многих др. свойств, включая и вновь приобретаемые специфические свойства. В этой связи представляется актуальным и перспективным создание нанокомпозитов на основе крупнотоннажных полиолефинов как ПЭВП, ПП и др. и УНТ. Реализация этих направлений позволяет значительно расширить сферу и эффективность применения нанокомпозитов ПО + УНТ. В настоящее время наблюдается устойчивая тенденция роста производства УНТ для полимерной индустрии, в ассортименте которых функционализированные суперконцентраты различного назначения, занимающие ведущие позиции. Перспективность этого направления (ПО+УНТ) в полимерном материаловедении подтверждается и тем, что себестоимость их производства постоянно снижается, а объемы производства растут. Уже сейчас можно констатировать, что производство многих высокотехнологичных изделий возможно при использовании нанокомпозитных полимерных материалов, упрочненных при помощи УНТ, и такие технологии будут экономически оправданными. В классических дисперсно-наполненных ПКМ как в гетерофазных системах практически во всех случаях дисперсность фазы наполнителя характеризуется микрометровыми размерами. В НКПМ размеры частиц фазы наполнителя составляют ~ 100 нм.

Большой массив исследований научно-прикладного характера последних двух десятилетий показал, что частицы нанометрового диапазона способны придать наноматериалам новые свойства как следствие нового физико-химического поведения, значительно отклоняющегося от законов классической ньютоновской физики. Новые качества НКПМ могут быть интерпретированы при рассмотрении свойств наночастиц в рамках квантово-механических статистических законов наномира, т.е. в НКПМ в полной мере

проявляется специфика гетерофазных материалов с наноразмерными фазами-нанофазами, свойства которых определяются размерными и др. эффектами.

1.6.3.1. Свойства НКПМ на основе ПО + МУНТ

Физико-химические свойства дисперсно-наполненных НКПМ формируются по разным механизмам, в зависимости от природы, концентрации, среднего размера и удельной поверхности наночастиц наполнителя-модификатора, энергии адгезии частиц наполнителя с матрицей полимера и природы механизмов разрушения матрицы. Деформационно-прочностные характеристики материалов, оцениваемые разрушающим напряжением G , определяется поверхностной энергией разрушения (γ_f) (сопротивление распространению трещин), модулем упругости (E) и размером дефекта (c), инициирующего разрушение материала в соответствии с уравнением Гриффита [86].

$$G = \sqrt{2 \cdot E \cdot \gamma / \pi \cdot c}$$

Очевидно, что введение прочных и жестких частиц нанонаполнителя повышает модуль упругости E и поверхностную энергию разрушения γ и одновременно понижает размер и концентрацию дефектов (преимущественно линейных) в НКПМ, по сравнению с нормативными показателями тех же свойств для исходного полимера. При этом происходит резкое превышение доли вязкого механизма разрушения над хрупким и как следствие этого - упрочнение матрицы дисперсно-наполненных НКПМ [48]. В работе [87] показано, что плотность УНТ в пять раз меньше, чем у стали, а прочностные свойства десятки раз лучше. Это позволяет разработать ПКМ+УНТ с повышенными механическими свойствами и некоторым понижением плотности. Еще более усиленные НКПМ могут быть созданы, если фрагменты макромолекул связать нанотрубками через алкильные (например - бутильные) группы, как показано на рис.5. Так введение УНТ в концентрации 0,6 % масс. даёт 4-х-кратное упрочнение матрицы ПКМ. Исследователи прогнозируют, что, если содержание УНТ довести до 10% об. в ПКМ, то это усилит матрицу

ПНКМ в 20 раз [87].

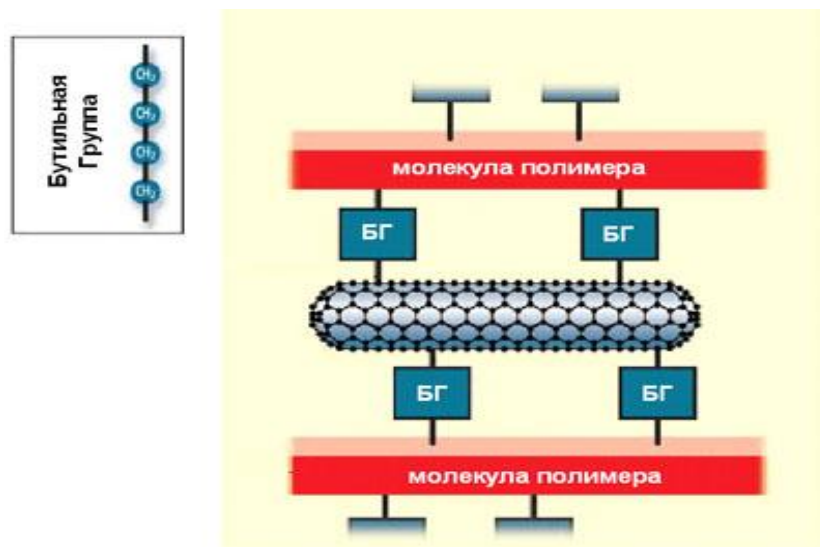


Рис. 5. Схематическое изображение нанотрубки, встроенной между макромолекулами полимера, соединённой с ними с помощью бутильных групп [87]

Таким образом, при корректном совмещении термопластов с МУНТ можно добиться скачкообразного улучшения комплекса физико-химических свойств.

1.6.3.2. Свойства НКПМ ПО+УДС

Среди перспективных нанотехнологий и наноматериалов в индустрии полимеров, согласно существующим прогнозам, основанным на исследовании рынка наноматериалов, в обозримой перспективе доминирующие позиции будут занимать НКПМ, которые уже сегодня уверенно составляют около трети всего рыночного сегмента. Именно нанополимеры в силу уникальных свойств будут наиболее востребованными наноматериалами в мире. Очевидно, в этом сегменте рынка соответствующие позиции займут НКПМ, модифицированные ультрадисперсными металлическими средами [88-90]. Основой таких прогнозов является многочисленные научно-прикладные работы, которые ведутся в лабораториях и научно-производственных центрах многих стран [89-106].

В настоящее время НКПМ с наноразмерными металлическими фазами получают как традиционными способами наполнения полимеров, так и спе-

цифическими методами синтеза металлосодержащих полимеров, важнейшими из которых являются:

- разложение металлоорганических соединений, их термолиз;
- совместное осаждение паров металла или полупроводника и мономера с последующей его полимеризацией;
- введение в раствор, расплав или набухший полимер солей металлов с последующим их восстановлением;
- синтез металлокомплексных полимеров и др. [107].

Важной отличительной особенностью нового поколения полимерных материалов - НКПМ с УДС является специфика гетерофазных материалов с наноразмерными фазами, свойства которых определяются механизмами взаимодействия матрицы полимера и наночастиц с уникальными свойствами:

- повышенная поверхность раздела фаз, определяемая огромной удельной поверхностью наночастиц металлов);
- преобладание приповерхностных атомов над центральными со свободными атомными связями у поверхности, искажение кристаллической структуры, поверхностные эффекты, определяющие взаимодействие фаз и механические свойства;
- большая удельная поверхностная энергия и свободная поверхность, определяющая сток точечных и линейных дефектов с выходом их на поверхность, а также уплотнение и повышение объемной доли в ПНКМ межфазных граничных слоев;
- преимущественная реализация в тонком приповерхностном межфазном слое процессов трансформации механизмов деформации и разрушения, определяющих механические свойства НКПМ.

В результате взаимодействия и взаимодействия фаз в НКПМ кардинально изменяются механические, химические, сорбционные, магнитные, сегнетоэлектрические, оптические свойства и процессы передачи энергии и др. по сравнению с обычными ПКМ [48]. Ассортимент НКПМ конструктивно-

го и специального назначения, разрабатываемых и производимых с учетом и реализацией специфики нанодисперсных фаз постоянно расширяется, а экономические показатели этой индустрии улучшаются.

В настоящее время повышенным вниманием исследователей и практиков пользуются ультрадисперсные металлические среды (УДС). В частности, в области исследования и разработки НКПМ огромный интерес представляют композиционные материалы с наноструктурной морфологией отдельных компонентов. Благодаря уникальным свойствам металлополимеры НКПМ на основе УДС широко применяются в радио - и оптоэлектронике в качестве магнитных [97-104], электропроводящих [108] и оптических сред [109]. Важно, что в зависимости от уровня заполнения диэлектрической матрицы наночастицами металла, например, железа, в электрофизических и оптических свойствах металлополимерных НКПМ происходят большие изменения с проявлением квантово - размерных эффектов [102]. В работах [110-111] представлены строение, состав и механизмы взаимодействия между матрицей НКПМ и наночастицами переходных металлов (рис. 6).

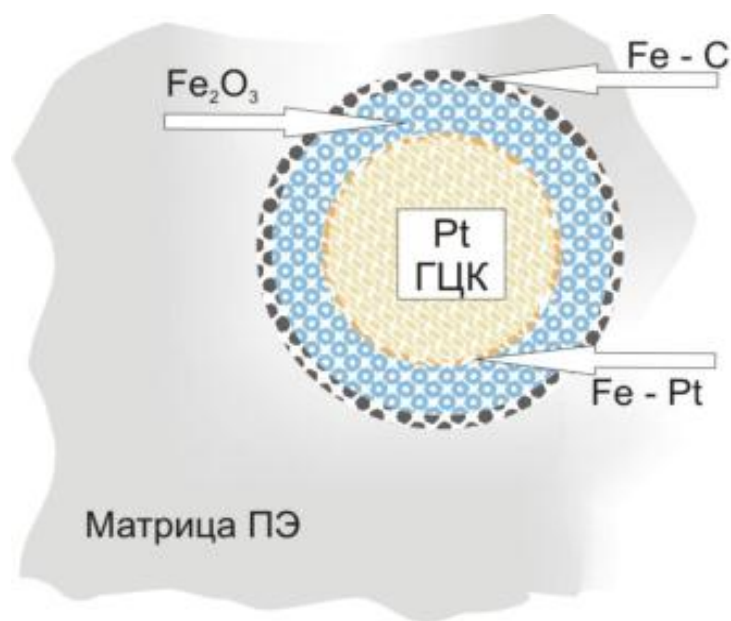


Рис. 6. Модель строения наночастиц Fe-Pt+ПЭ

Модель, представленная на рис. 6, показывает механизмы взаимодействия наночастиц Fe - Pt; Fe – C, не раскрывая природу связей с точки зрения

сохранения свойств наночастиц и предотвращения их агломерации – важных моментов «консервации» свойств наночастиц, хотя обратная задача – стабилизация полимера – представляется не менее важной [48].

Одним из перспективных направлений применения нанотехнологии является модификация термопластов ультрадисперсными частицами металлов (УДС), например, смесью Fe/FeO, получаемой при термораспаде оксалата железа II по схеме [48]:



УДС обладают уникальными свойствами, позволяющими модифицировать практически весь комплекс физико-химических свойств различных классов термопластов [48,113-115] (табл.7).

Таблица 7

Некоторые физико-химические свойства НКПМ ПЭВП + УДЧ

№ п/п	НКПМ	ПТР, г/(10 мин)	A_p , кДж/м ² ₁₎	σ_p/σ_T при 100 °С	τ_{50} , ²⁾ час	$P_{N_2} \cdot 10^{-17}$, (моль*м/м ² *с*Па)
1	ПЭ 276 исходный	2,4	12,0	-	-	-
2	ПЭ 276-73 (ГОСТ 16338-85)	2,6	19,4	0,6	10	2,70
3	ПЭ + 0,01% УДЧ	2,5	17,3	0,6	36	-
4	ПЭ + 0,05 % УДЧ	0,7	37,4	1,2	250	0,16
5	ПЭ + 0,10 % УДЧ	2,3	12,0	0,7	38	-
6	ПЭ + 0,50 % УДЧ	2,9	13,0	0,6	-	-
7	ПЭ + 1,00 % УДЧ	3,0	19,5	0,6	39	1,7

Примечания: 1) ударная вязкость A_p измерена на образцах с надрезом;

2) стойкость к растрескиванию под постоянным напряжением τ_{50} определена по ГОСТ 13518-68. Из данных табл. 7 следует многократное изменение механических и диффузионных характеристик. Доказано, что наблюдаемые эффекты определяются спецификой взаимодействия матрицы полимера и УДС [116-121].

1.6.3.3. НКПМ с бактерицидными свойствами

Многие изделия из пластмасс, в том числе трубопроводные системы, эксплуатируются в условиях обсеменения различными микроорганизмами. С течением времени такие изделия теряют свои эксплуатационные свойства и выходят из строя. С целью обеспечения антибактериальных свойств в ПКМ вводят бактерицидные добавки различного механизма действия для снижения количества микробов в матрице полимера и удаления бактерий, грибов, водорослей на его поверхности. ПКМ с бактерицидными добавками отличаются улучшенными потребительскими качествами и повышенным ресурсом эксплуатации [122, 123]. Анализ научно-прикладных материалов [124-128], посвященных ПКМ с бактерицидными свойствами, показывает, что этому важному вопросу уделяется недостаточное внимание, и автор данной работы в определенной степени восполнил этот пробел.

1.6.3.4. Огнестойкие свойства дисперсно-наполненных нанокомпозитов на основе ПО с МУНТ и УДС

Полиолефины (ПО) как самый крупнотоннажный синтетический полимер, широко применяемый во всех сферах отраслей экономики, более всего нуждаются в снижении горючести, а в пределе и достижения порога самозатухания, так как обладают низкими огнестойкостью и кислородным индексом (КИ) 17,0-22,0 % [129-132]. В связи с этим в последнее время изучению огнестойкости НКПМ, содержащих УНТ [134-138] и УДС [139-141], уделяется значительное внимание. Фирма «Bayer» исследовала огнестойкость НКПМ на основе ЭВА и УНТ кон-калориметрическим методом и было показано, что введение УНТ в полимерную матрицу приводит к существенному снижению величины максимальной скорости тепловыделения [138]. Затем в более поздних работах было показано, что важную роль в снижении горючести НКПМ ЭВА/УНТ играет образование коксообразной структуры, содержащей графитную форму углерода [139]. Кроме того, было отмечено, что наличие УНТ приводит к уменьшению трещин и изломов на поверхности

защитной коксоподобной структуры, что дополнительно снижает доступ кислорода к нанокompозиту и замедляет переход продуктов горения в газовую фазу [139]. Кон-калориметрические испытания показывают факт значительного снижения максимальной скорости тепловыделения НКПМ ПП/МУНТ и пониженную горючесть за счет образования защитного (барьерного) слоя на основе УНТ на поверхности образца в процессе его сгорания. В настоящее время повышение огнестойкости дисперсно-наполненных НКПМ подробно изложено в литературе [134-139].

В работах [140-142] было показано значительное повышение огнестойкости в НКПМ ПЭВП+УДС. В частности, составы ПЭВП+УДС демонстрируют понижение скорости горения на ~35% и повышение значения КИ до ~26% по сравнению с промышленными образцами. В работе [143] приводится подробный механизм повышения огнестойкости в НКПМ ПЭВП+УДС:

- понижение диффузии и растворимости кислорода в композитах ПЭВП + УДС (основные элементы нецепной стабилизации [56,119]);
- переход наполнителя - модификатора УДС в процессе горения в негорючий продукт с отбором кислорода по схеме: $\text{Fe/FeO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3$ и образованием барьера на пути распространения пламени;
- возможность регенерации Fe_2O_3 по схеме:



с частичным переводом окислительного горения в режим «кислородного голодания».

Таким образом, дисперсно-наполненные НКПМ, в том числе и ПЭВП + (УНТ; УДС), демонстрируют повышение огнестойких свойств, что также способствует расширению спектра их применения. Тем не менее, и они нуждаются в дальнейшем понижении горючести до достижения порога самозатухания.

Глава 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1. Объекты исследования

В настоящей работе использован широкий набор материалов различного назначения, обусловленный целями и задачами, решаемыми в ее рамках. Такой набор материалов в различных сочетаниях призван показать перспективность матрицы ПО трубных марок для их модификации с целью придания им мультифункциональных свойств.

В данной работе в качестве полимерной матрицы использованы промышленные трубные марки ПЭВП (ПЭНД) газофазной полимеризации по технологии Unipol.

Таблица 8

Свойства ПЭНД (ПЭВП) 273-79

№ п/п	Свойства	ПЭВП273-79
1.	ПТР, 190 °С; 2,16 кгс, г/ (10 мин)	0,3-0,5
2.	Плотность, г/см ³	0,953-0,957
3.	Кратковременное воздействие максимальной рабочей температуры, °С	105-110
4.	Рабочая температура, °С	95-100
5.	Теплопроводность Вт/(М·К) при 60 °С (ASTM 177)	0,4-0,5
6	Модуль эластичности (ISO 527)	~ 500
7.	Напряжение при растяжении, МПа (ГОСТ 11262-80)	21,0

Таблица 9

Свойства ПЭНД (ПЭВП) марки РЕ6FE-68

Наименование показателя	Норма	Метод анализа	
		ГОСТ	ASTM D/ISO
1.Плотность при 23°С, г/см ³	0,944– 0,948	ГОСТ 15139	ASTM D 1505 ISO 1183
2.Показатель текучести расплава, г/10мин, при 21,6 кгс	6-9	ГОСТ 11645	ASTM D 1238 ISO 1133

3.Отношение ПТР _{21,6} /ПТР ₅	18	П.5.9 ТУ 6-11-00206368-25-2013	ASTM D 1238
4.Разброс показателя текучести расплава в пределах партии, %, не более	10	П.5.10 ТУ 6-1100206368-25-2013	-
5.Степень чистоты, не менее	90	П.5.11 ТУ 6-1100206368-25-2013	-
6.Предел текучести при растяжении, МПа (кгс/см ²), не менее	23	П.5.12 ТУ 6-1100206368-25-2013	-
7.Прочность при разрыве, МПа (кгс/см ²), не менее	40	П.5.12 ТУ 6-1100206368-25-2013	-
8.Относительное удлинение при разрыве, %, не менее	900	П.5.12 ТУ 6-1100206368-25-2013	-

Трубная марка ПЭВП типа PERT компании «Dow», получаемая по технологии полимеризации в растворе - компаунды DOWLEX для производства труб.

Таблица 10

Свойства ПЭВП марки PERT

Свойства	Ед.изм.	Норма испытаний	PERT
Плотность	г/см ³	ISO 1183	0,93
ПТР при 190 °С; 2,16 кг	г/10мин	ISO 1133	0,7
ПТР при 190 °С; 5,0 кг	г/10мин	ISO 1133	2,2
Точка плавления кристаллитов	°С	ISO 306(A)	122
Точка плавления кристаллитов	Вт/м К	DIN 52612	0,4
Коэффициент линейного расширения	10 ⁻⁴ /°С	DIN 53752	1,95
Твердость (по Шору, шкала D)	-	ISO 868	53
Предел текучести при растяжении	МПа	ISO 527	16,5
Относительное удлинение при достижении предела текучести	%	ISO 527	13
Предел прочности при растяжении	МПа	ISO 527	34
Относительное удлинение при достижении предела прочности	%	ISO 527	800
Модуль упругости (Юнга)	МПа	ISO 527	580

Газофазные полипропилены марки PPG изотактической структуры (ИПП > 96 %). Разброс значений предела текучести при растяжении $\sigma_T = 30 \div 35$ МПа. Относительное удлинение при пределе текучести ε_T не менее 7,0%. Для ряда марок PPG σ_T и ε_T не нормируется.

Таблица 11

**Блоксополимер пропилена с этиленом марки Моплен фирмы «Basell»
(Австрия)**

Свойство	Единицы измерения	Показатель
Плотность	г/см ³	0,905
ПТР (230 °С/2,16 кг)	г/(10 мин)	15
Модуль упругости при растяжении	МПа	1400
Напряжение при растяжении	МПа	28
Относительное удлинение при разрыве	%	> 50
Ударная вязкость по Шарпи без надреза:	кДж/м ²	
(23 °С, тип 1)		Без разрыва
(0 °С, тип 1)		120
(- 20 °С, тип 1)		80
Ударная вязкость по Шарпи с надрезом:	кДж/м ²	
(23 °С, тип 1, надрез 1)		7,0
(0 °С, тип 1, надрез 1)		3,5
(- 20 °С, тип 1, надрез 1)		3,0
Температура перехода из вязкого состояния в хрупкое	°С	- 45
Температура размягчения по Вика (В 50)	°С	151

Многослойные углеродные нанотрубки – универсальный наполнитель-модификатор.

В качестве модификатора свойств трубных ПО использованы многослойные углеродные нанотрубки (МУНТ) типа «сверток» DIPOLENE UV PE (Франция) в составе функционализированного концентрата на основе ПЭ с хорошей совместимостью с исследуемыми марками ПЭВП (рис. 7б). Такие МУНТ обладают модифицирующими, компатибилизирующими, светозащит-

ными и др. свойствами.

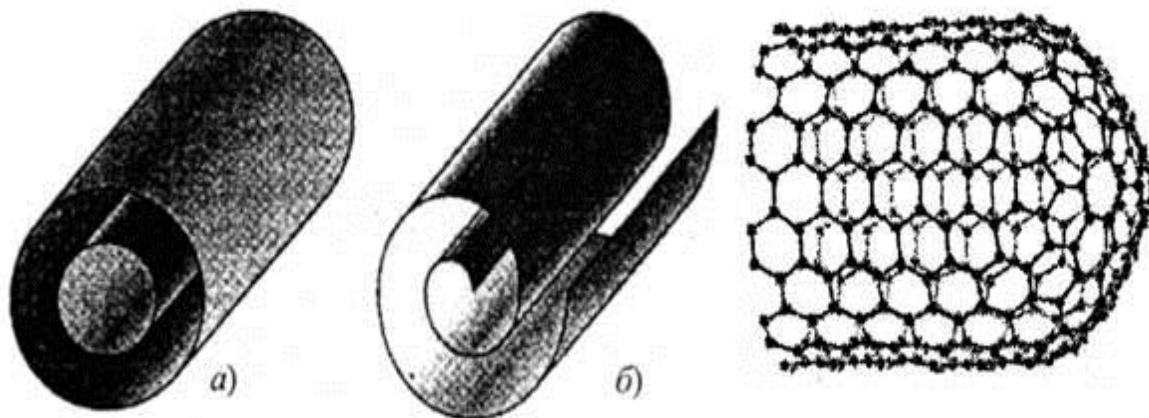


Рис. 7. Модели поперечного сечения многослойных нанотрубок: а) «матрешка», б) «сверток», в) атомарная структура однослойной нанотрубки.

В качестве структурно-химического модификатора в работе использованы ультрадисперсные среды УДС: смеси Fe/FeO, получаемые по специальной технологии при термораспаде оксалата железа (II) [145]. Кинетика и термодинамические условия термолиза $\text{Fe}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ определяют специфические свойства и модифицирующую эффективность Fe/FeO.

Режим термораспада $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ включает следующие стадии:

- дегидратация кристаллизационной воды в микрореакторе с переменной средой: инертная среда/вакуум до ~2% масс. остаточной кристаллизационной воды при 250 °C в течение 1 часа;
- удаление ~ 2% остаточной воды и термораспад FeC_2O_4 в вакууме, подъем температуры до 450 °C со скоростью 5 град/мин. Такой режим облегчает диффузию образующихся газов CO и CO_2 из зоны реакции и переводит ее в кинетический режим. Этот момент является важным при реализации твердофазных топохимических реакций, осложненных диффузионными процессами;
- стадия «консервации» свойств полученной смеси Fe/FeO обработкой насыщенными углеводородами (гексан, гептан и др.);
- аппретирование УДС водорододонорными веществами.

Некоторые свойства УДС (Fe/FeO)

Удельная поверхность, м ² /г	S _{уд}	≥ 120
Средний диаметр частиц основной фракции, нм	d _{ср}	70 ÷ 120
Скорость взаимодействия с кислородом, мол (O ₂)/г(Z) · с ⁻¹	W _{Z+O₂}	~ 10 ⁻⁷
Акцепторная емкость, моль (O ₂)/г(Z)	V _{O₂}	~ 0,015

Концентрат антимикробной добавки.

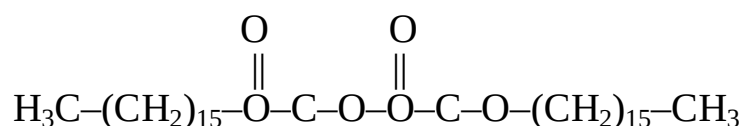
В качестве антимикробной добавки использован высокоэффективный концентрат универсальной антимикробной добавки на основе серебра, диспергированной в полиэтилене PE Antimicrobial 19050016.

В работе также были исследованы бактерицидные добавки лабораторного синтеза: поли-N₁-N-диаллиласпарагиловая кислота.

Полимерная процессинговая добавка - суперконцентрат Dynamar FX 5920A.

Дайнамар FX-5920A является легкотекучей процессинговой добавкой с модифицирующими функциями на основе фторполимеров, применяемая в микроконцентрациях для оптимизации режима переработки термопластов, особенно эффективна при переработке высоковязких экструзионных полиолефинов.

Химические модификаторы ПП – агенты регулируемой реологии фирмы «АКЗО НОБЕЛЬ» Perkadox 24L – Дицетилпероксидикарбонат

**2.2. Методика приготовления нанокмпозитов**

Для получения НКПМ сначала готовились сухие смеси компонентов в соответствии с заданными рецептурами в смесительном барабане в течение 10 мин. для снижения времени нахождения полимера в расплаве, воздействия

термодеструкции и улучшения гомогенизации при экструдировании. Затем производилось смешение в расплаве на двухшнековом экструдере с гранулятором фирмы —JIANGSU XINDA SCIENCE & TECHNOLOG, с диаметром шнека 20 мм при температуре 220-240°C и скорости вращения шнека 80-100 об/мин. В последующем из гранулированных НКПМ готовились соответствующие стандартные образцы для проведения комплекса физико – химических исследований.

2.3. Приготовление стандартных образцов для испытаний

Образцы для испытаний были получены методом литья под давлением на инжекционно-литьевой машине Polytest компании Ray-Ran (рис. 8) при температуре материального цилиндра 190-200 °С, температуре формы 80-100 °С и давлении запираания 8 бар.

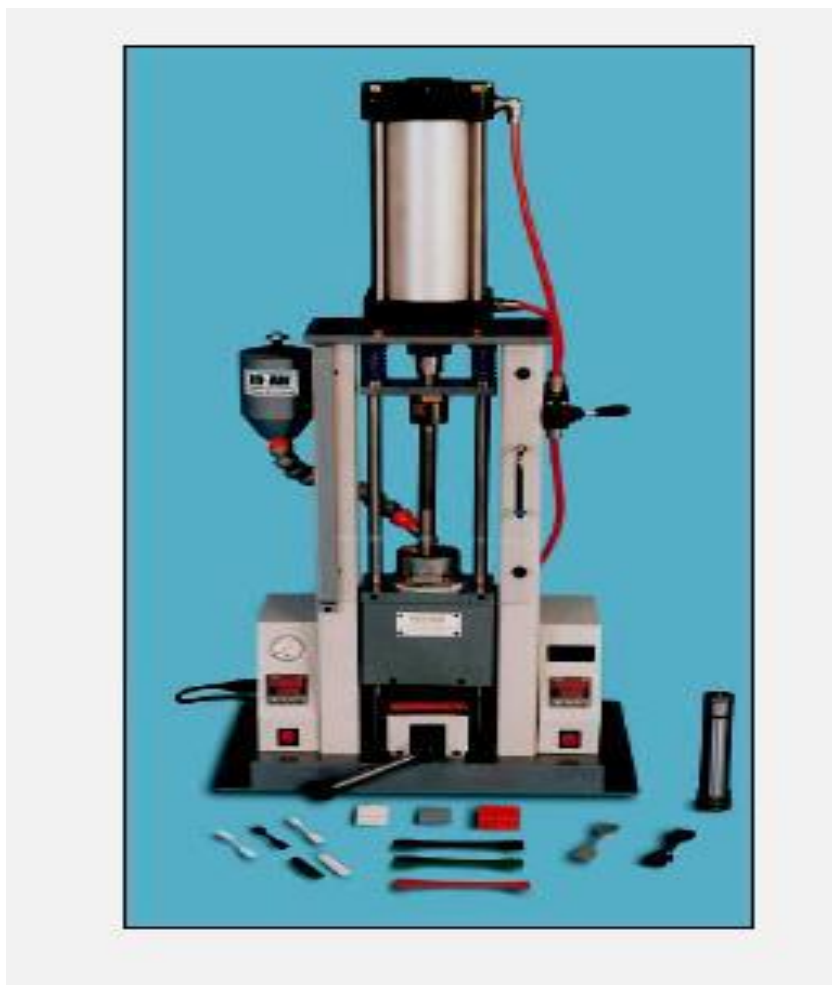


Рис.8. Малая инжекционно – литьевая машина RR/TSMF 2 (Ray – Ran, Великобритания)

Режим работы литьевой машины: устанавливается необходимая температура материального цилиндра, так же предварительно подогревается пресс-форма в течение нескольких минут. После достижения заданной температуры полимер подается в цилиндр и расплавляется. Пневматический поршень, опускаясь по цилиндру, продавливает расплав полимера в приемный блок заданной формы в течение нескольких минут. После чего отлитые образцы извлекались из формы и кондиционировались в стандартной атмосфере по ГОСТ 12423–66 не менее 16 ч.

2.4. Методы исследования НКПМ ПЭВП

2.4.1. Исследование деформационно-прочностных свойств

Методика проведения испытаний на растяжение.

Исследование поведения полимерных материалов при однократном кратковременном нагружении является наиболее массовым и технически доступным методом измерения механических свойств. К этой группе относится испытание на растяжение, в ходе которого производится нагружение стандартного образца до разрушения или заданного значения напряжения. Связь между напряжением, деформацией, температурой и временем проявляется в широком диапазоне деформации и выражается графически в виде диаграммы «напряжение-деформация», которая отвечает одной температуре испытания. Влияние времени учитывается скоростным режимом деформирования.

Основным результатом эксперимента является диаграмма «напряжение – деформация». Как правило, напряжение рассчитывается на исходное сечение, а деформация – к величине базового размера образца до испытания. Достоинством этого метода испытаний является простота способа достижения однородного поля деформации в большом объеме материала и возможность реализации характерных для полимеров значений деформации. В измерении при растяжении происходит не только изменение формы материала, но и его объема, что может быть важно для оценки поведения материала.

Испытанию подвергались стандартные образцы тип 2 ГОСТ 11262-80.

Основные свойства, определяемые при растяжении

Напряжение	Нагрузка/единица площади поперечного сечения, МПа
Деформация	(Удлинение/исходная длина) × 100%
Модуль упругости	Напряжение/деформация, МПа
Предел текучести	Максимальное напряжение начала пластического течения материала, МПа
Предел прочности	Напряжение при разрушении, МПа
Разрушающая деформация	Деформация при разрушении, %
Предел пропорциональности	Точка начала нелинейности
Модуль упругости	ниже предела пропорциональности, МПа

Образцы имели гладкую ровную поверхность, без вздутий, сколов, трещин, раковин и других видимых дефектов. Использовались не менее пяти образцов для каждого опыта, которые кондиционировали не менее 16 ч по ГОСТ 12423-66 при температуре (23 ± 2) °С и относительной влажности (50 ± 5) %. Диаграммы «нагрузка – удлинение» получена на универсальной испытательной машине модели «Gotech».



Рис.9.Разрывная испытательная машина Gotech

Отбор образцов

1. Для испытания применяют образцы по ГОСТ 11262–80.
2. Количество образцов, взятых для испытания одной партии материала, а для анизотропных материалов в каждом из выбранных направлений, должно быть не менее 3.

Для проведения испытания применяют аппаратуру по ГОСТ 11262–80, при этом испытательная машина должна обеспечивать скорость раздвижения зажимов $(1,0 \pm 0,5)$ % в минуту, а прибор для измерения удлинения должен обеспечивать измерение с погрешностью не более 0,002 мм.

Подготовка к испытанию

Перед испытанием образцы кондиционируют в стандартной атмосфере по ГОСТ 12423–66 не менее 16ч, если в нормативно-технической документации на конкретную продукцию нет других указаний.

Перед испытанием измеряют толщину и ширину образца ГОСТ 11262–80.

Проведение испытания

Испытание проводят при температуре и относительной влажности, указанных в нормативно-технической документации на конкретную продукцию.

Если в нормативно-технической документации на конкретную продукцию нет других указаний, то испытание проводят в соответствии с ГОСТ 12423–66 при температуре $(23 \pm 2)^\circ\text{C}$ и относительной влажности $(50 \pm 5)\%$.

Образец закрепляют в машину так, чтобы продольные оси зажимов и ось образца совпадали с линией, соединяющей точки крепления зажимов на испытательной машине.

На образце, закрепленном в зажимах, производят установку и настройку прибора для измерения удлинения.

Образец нагружают при скорости раздвижения зажимов испытательной машины, обеспечивающей скорость деформации образца $(1,0 \pm 0,5)$ % в минуту. Нагружение осуществляют до величины относительного удлинения 0,5 %. Если образцы разрушаются до достижения относительного удлинения 0,5

%, нагружение производят до меньшей величины деформации, установленной в нормативно-технической документации на конкретную продукцию.

5. Графическую запись нагрузки и деформации проводят в следующем масштабе:

- 100-150 мм на диаграмме должно соответствовать 0,4% относительного удлинения;
- не менее 100 мм на диаграмме должно соответствовать приращению нагрузки, соответствующему увеличению относительного удлинения на 0,4%

Обработка результатов

По диаграмме определяют значения нагрузки, соответствующие величинам относительного удлинения 0,1 и 0,3%. Допускаются меньшие значения относительного удлинения для образцов, предусмотренных в п. 1.5.4.

Модуль упругости при растяжении (E_p) в МПа вычисляют по формуле:

$$E_p = \frac{(F_2 - F_1) \cdot l_0}{A_0 \cdot (\Delta l_2 - \Delta l_1)}$$

где:

F_2 - нагрузка, соответствующая относительному удлинению 0,3 %, Н;

F_1 - нагрузка, соответствующая относительному удлинению 0,1 %, Н;

l_0 - расчетная длина образца, мм;

A_0 - площадь начального поперечного сечения образца, мм²;

Δl_2 - удлинение, соответствующее нагрузке F_2 , мм;

Δl_1 - удлинение, соответствующее нагрузке F_1 мм.

1.4.3. За результат испытания принимают среднее арифметическое значение всех параллельных определений.

3. Величину стандартного отклонения вычисляют по ГОСТ 14359–69.

4. Результаты испытания записывают в протокол, который должен содержать следующие данные:

- наименование и марку пластмассы и номер партии;

- метод испытания;
- наименование испытательной машины;
- тип и марку прибора для измерения деформации;
- условия проведения испытания (скорость нагружения, температура, графическая запись и т.д.);
- тип испытуемого образца (форма, размеры);
- условия подготовки испытуемого образца;
- количество образцов, взятых для испытания;
- среднее арифметическое определяемого показателя и стандартное отклонение;
- дату испытания;
- обозначение настоящего стандарта

Определение модуля упругости на изгибе

Для проведения испытаний применяли универсальную испытательную машину GT-2000, соответствующую ГОСТ 4648-71. Для изгиба определяют: предел прочности при изгибе σ (МПа) – максимальное изгибающее напряжение, возникающее при испытании образца, измеряемое величиной угла, образуемого положением до и после приложения нагрузки.

Результаты испытаний используются для сравнительной характеристики свойств материалов.

Образцы для определения предела прочности при изгибе представляют собой бруски размером $4 \times 6 \times 15$ мм.

Предел прочности при изгибе $\sigma_{\text{изг}}$ вычисляется по формуле:

$$\sigma_{\text{изг}} = M/W,$$

где M – изгибающий момент, кДж/м²; $W = b \cdot h^2/6$ – момент сопротивления поперечного сечения образца, см³; b – ширина в середине образца, см; h – толщина в середине образца, см.

Определение предела текучести и удлинения при пределе текучести, а также модуля упругости проводились по кривой «нагрузка – удлинение» согласно ГОСТ 11262-80 и ГОСТ 9550-81.

Модуль упругости определяется по формуле:

$$E = \frac{F_2 - F_1}{A_0(\Delta l_2 - \Delta l_1)}, \text{ МПа,}$$

где F_2 – нагрузка, соответствующая относительному удлинению 0,3 %, Н; F_1 – нагрузка, соответствующая относительному удлинению 0,1 %, Н; l_0 – расчетная длина образца, мм; A_0 – площадь начального поперечного сечения образца, мм²; Δl_2 – удлинение, соответствующее нагрузке F_2 , мм; Δl_1 – удлинение, соответствующее нагрузке F_1 , мм.

Предел текучести определялся по формуле:

$$\sigma_T = \frac{F_{p.m.}}{A_0}, \text{ МПа,}$$

где F_{pm} – максимальная нагрузка при испытании на растяжение, Н; A_0 – начальное поперечное сечение образца, мм².

Относительное удлинение при пределе текучести вычисляется по формуле:

$$\varepsilon = \frac{\Delta l_1}{l_0} \cdot 100, \%,$$

где: Δl – изменение расчетной длины образца в момент достижения предела текучести, мм; l_0 – начальная расчетная длина образца, мм. Деформационно-прочностные характеристики полимерных образцов при минусовых температурах были определены на разрывной машине РТ-250М с криокамерой.

Ударные испытания по методу Шарпи

Ударные испытания выполнены по методике Шарпи (трехточечный высокоскоростной изгиб) на маятниковом копре ÛТ-1/4 (ГОСТ 4746-80). Ударник маятникового копра был снабжен пьезоэлектрическим датчиком нагрузки, сигнал с которого непосредственно подавался на запоминающий осциллограф. Скорость деформации образца в испытаниях на высокоскоростной трехточечный изгиб можно определить согласно уравнения [146]:

$$\dot{\varepsilon} = \frac{6vD}{L^2},$$

где v – скорость ударника в момент контакта с образцом (2,9 м/с согласно

паспорту прибора); L – расстояние между опорами маятника (пролет); D – толщина образца.

Тарировка пьезоэлектрического датчика по нагрузке выполнена по методике, описанной в работе [147].

Ударная вязкость A_p определялась согласно уравнения:

$$U_p = \frac{1}{2} P_p \delta,$$

где U – энергия разрушения с поправкой на кинетическую энергию образца; B – ширина; D – толщина образца.

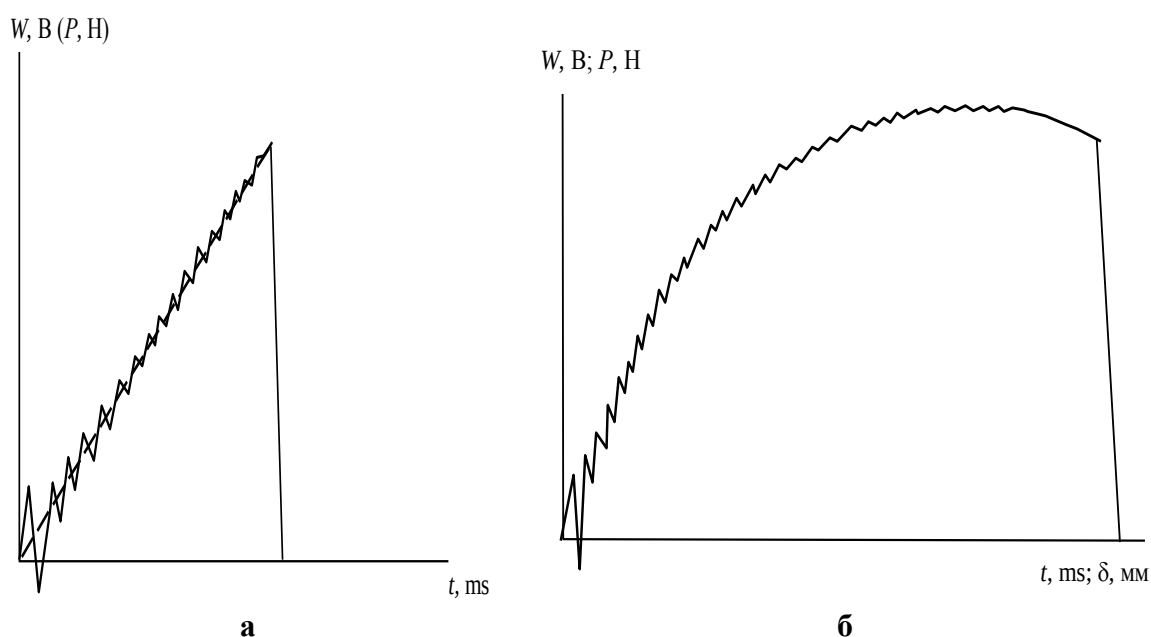


Рис. 10. Типичная диаграмма $P - t$ хрупкого (а) и вязкого (б) разрушения полимеров в ударных испытаниях

Метод измерения ударной вязкости по Изоду

Испытания на ударное растяжение « T_{im} » проводились на маятниковом копре «Blu impact tester» (Великобритания) на стандартных образцах.

Удельную ударную вязкость вычисляем по формуле:

$$A = 100 \cdot a / (b \cdot c),$$

где A – удельная ударная вязкость, кДж/м^2 ; a – работа, затраченная на разрушение образца, кДж , b – ширина образца, мм , c – толщина образца, мм .

Измерения показателя текучести расплава

Определение показателя текучести расплава

Показатель текучести расплава (ПТР) определяли в соответствии с

ГОСТ 11645-83 по количеству полимера, проходящего за 600с через сопло калиброванного капилляра диаметром 2 мм при температуре и нагрузке, установленных для данной марки полимера на приборе для измерения индекса расплава ИИРТ-М.

Ход определения. Груз (2,16 кг) укрепляли на держателе, который соединен с поршнем при помощи цанги. После прогрева полимера в течение 4 мин быстро срезали выпрессованный за это время материал и удаляли. Затем освобождали груз. Предварительно подняв втулку до упора и вращая штурвал по часовой стрелке, нагруженный поршень опускали свободно вниз, создавая необходимое давление на расплав полимера. После получения нужного количества отрезков (не менее трех) освобождали сопло и выдавливали оставшийся полимер из канала. После охлаждения полученные отрезки взвешивали в граммах с точностью до третьего десятичного знака. Массу отрезка определяли, как среднее арифметическое результатов взвешивания всех отрезков.

ПТР вычисляли по формуле:

$$\text{ПТР} = 10 \cdot m/\tau,$$

где m - средняя масса отрезка, кг; τ - время, с.

За результат испытания принимали среднее арифметическое 3 - 5 параллельных определений. Допустимое расхождение между параллельными определениями не должно превышать 1×10^{-4} кг/(600 с).

Из нескольких модификаций прибора ИИРТ наиболее долговечным является вариант с ручным управлением, например типа ИИРТ-5, рабочий блок которого представлен на рис. 3. Он выполнен в виде стойки, в верхней части которой на оси закреплен поворачивающийся кронштейн 1. Кронштейн фиксируется в определенном положении с помощью кнопки 2 фиксатором 3. На свободном конце кронштейна смонтировано выдавливающее устройство, состоящее из штурвала 5 и ходового винта 4. На нижнем конце ходового винта крепится цанга, соединяющая ходовой винт 4 с держателем грузов 8. В цангу

входят втулка 6 и шарик 7, которые при поднятии втулки освобождают держатель грузов 8. На кронштейне закреплен термостат 9, предназначенный для создания необходимой при испытаниях температуры.

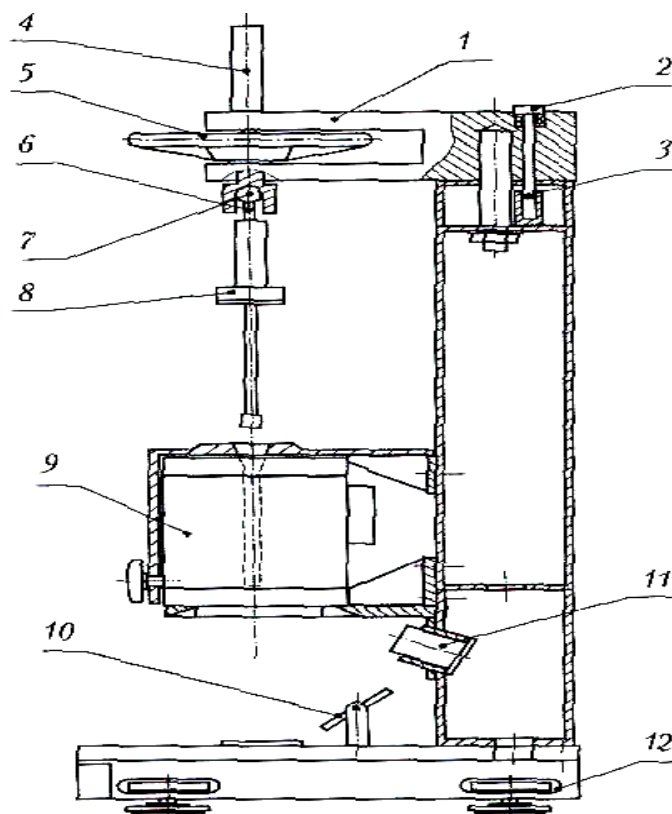


Рис. 11. Блок измерений прибора ИИРТ-5

На нижней плите в кронштейне установлено съемное зеркало 10 для наблюдения за зоной вытекания полимера. Для подсвечивания зоны вытекания полимера в конструкции предусмотрен осветитель 11. Детали 12 служат для установки прибора по уровню.

2.4.2. Методика проведения термогравиметрического анализа (ТГА)

ТГА является одним из основных методов исследования относительно быстрых процессов термической или термоокислительной деструкции при глубоких степенях деструктивного превращения в полимерах. Такие процессы протекают, как правило, в полимерах, находящихся в высокоэластическом или вязкотекучем состоянии, и сопровождаются заметным изменением веса полимера. В сочетании с методами исследования продуктов деструкции этот

метод позволяет изучать кинетику быстрых деструктивных процессов и устанавливать их механизм.

Термогравиметрия – метод исследования (анализа) состава вещества по изменению веса нагреваемого вещества в зависимости от температуры. Термогравиметрический анализ широко используется в исследовательской практике для определения температуры деградации полимеров, влажности различных материалов, доли органических и неорганических компонентов, точки разложения взрывчатых веществ и сухого остатка растворенных веществ. Метод также пригоден для определения скорости коррозии при высоких температурах.

Поскольку многие термогравиметрические кривые выглядят сходно, может потребоваться их дополнительная обработка, прежде чем они могут быть правильно интерпретированы. Производная термогравиметрической кривой позволяет установить точку, в которой изменение веса происходит наиболее быстро. Возможны два способа проведения термогравиметрического эксперимента: изотермический, термогравиметрический при постоянной температуре печи, и наиболее распространенный – динамический, термогравиметрический при изменении температуры печи во времени (обычно при постоянной скорости нагрева). В результате получают кривые зависимости изменения массы Δm образца (термогравиметрическая кривая) либо скорости изменения массы (дифференциальная термогравиметрическая кривая) от времени или от температуры.

На воспроизводимость и вид термогравиметрических кривых влияют много факторов: скорость нагрева, форма печи, природа материала контейнера для образца, размер частиц исследуемого образца (а иногда и их форма), его масса, плотность, теплопроводность, растворимость в нем выделяющихся газов, атмосфера в печи, место расположения термопары и т.д. Тем не менее, различные участки кривой позволяют определить термическую устойчивость исходного образца, промежуточных соединений и конечного продукта. Зная

состав исходного образца, можно рассчитать состав соединения на разных стадиях термического разложения. Обычно для характеристики вещества методом термогравиметрии фиксируют начальную (T_n) и конечную (T_k) температуры разложения. Разность $T_k - T_n$ называют интервалом реакции.

ТГ-анализ (ТГА) НПКМ ПЭВП проводился на приборе Perkin Elmer TGA 4000.



Рис. 12. Термоанализатор Perkin Elmer TGA 4000 (США)

Термоанализатор состоит из высокоточных весов с тиглями (как правило, платиновыми), которые размещаются в камере небольшой электропечи. В непосредственной близости от образца, например, под доньшком тигля, находится контрольная термопара, с высокой точностью измеряющая температуру. Камера печи может заполняться инертным газом для предотвращения окисления или иных нежелательных реакций. Для управления измеряющей аппаратурой и снятия показаний используется компьютер.

В процессе анализа температура поднимается с постоянной скоростью и записывается изменение массы в зависимости от температуры. Верхний предел температуры ограничен только возможностями прибора и может достигать 1500 °C и более. При этом благодаря хорошей теплоизоляции печи температура на ее внешней поверхности невысока и не вызывает ожога.

В методе термогравиметрического анализа высокого разрешения такое

достигается за счет наличия петли обратной связи между весом образца и его температурой. Нагрев замедляется по мере изменения веса образца, и, таким образом, температуру, при которой изменяется вес, можно установить с большой точностью. Многие современные термоанализаторы позволяют подключить к выходному штуцеру печи инфракрасный спектрофотометр для непосредственного анализа химического состава газа.

Для определения величины эффективной энергии активации процесса разложения органических полимеров можно использовать данные динамической термогравиметрии (ТГ). В ряде методик для определения кинетических параметров предлагается брать несколько ТГ-кривых снятых при разных скоростях нагрева, что в несколько раз увеличивает время проведения эксперимента. Поэтому наибольший интерес представляют методы, основанные на обработке одной ТГ-кривой.

2.4.3. Методика проведения дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК)

ДСК входит в группу методов термического анализа, с помощью которых определяются энергетические изменения в исследуемом веществе. Метод основан на нагревании (охлаждении) образца с заданной скоростью и фиксировании изменения температуры образца при фиксированном тепловом потоке. Он позволяет определять температуры фазовых переходов, энтальпии фазовых переходов первого рода, теплоемкость и некоторые другие параметры материалов.

Принцип образования сигнала ДСК приведен на рис. 7. Два тигля, один с исследуемым образцом, а второй пустой, помещают в печь и нагревают с постоянной скоростью. До начала плавления температуры образца и эталона совпадают. Во время плавления температура образца не изменяется. Образец принимает тепло. Температура эталона продолжает возрастать. Разница температур возрастает до полного плавления металла. Температура образца затем принимает значение температуры эталона. Разница температур сокраща-

ется и в итоге значения температуры образца и эталона снова совпадают. Площадь пика А пропорциональна теплоте плавления.

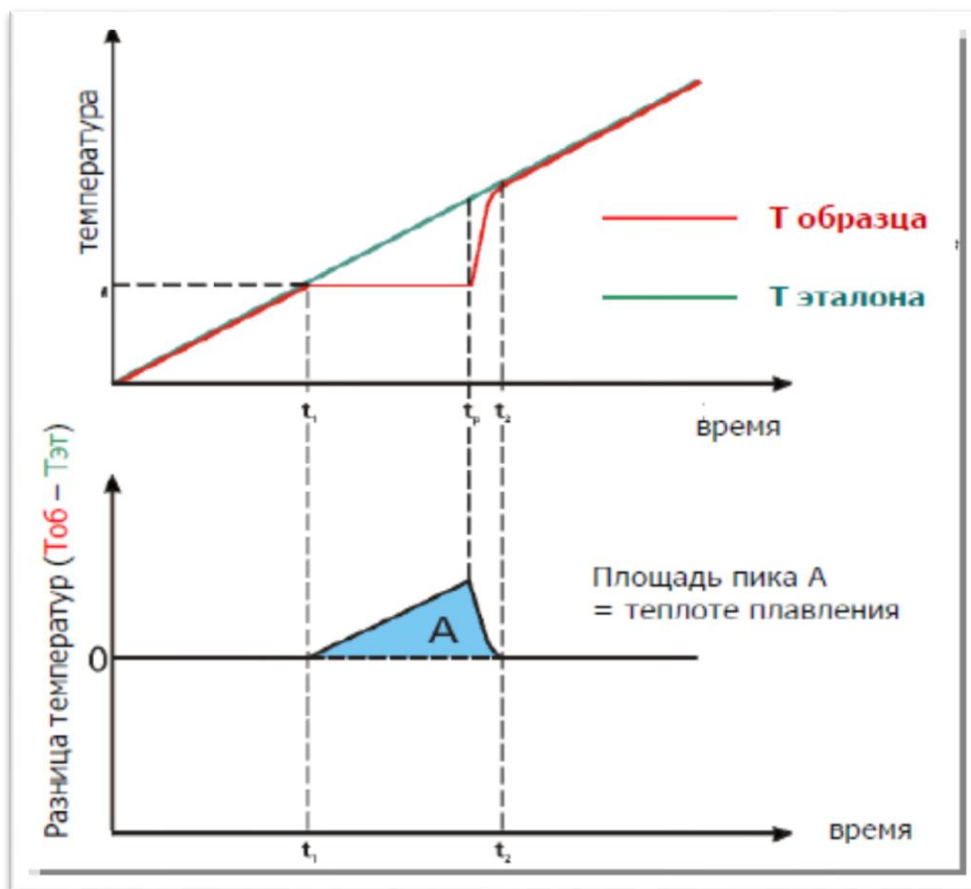


Рис. 12. Образование сигнала ДСК

Анализ происходит следующим образом: образец и эталон нагреваются одним источником теплоты, а температуру измеряют чувствительными датчиками. Измеряемой является между температурами образца и эталона в виде функции от времени нагревания или температуры. Далее автоматическая программная обработка позволяет рассчитать, какое количество теплоты требуется для изменения температуры в измерительной ячейке. Это изменение пропорционально изменению энтальпии и теплоемкости.

Образцы исследовали методом ДСК на приборе DSC4000 фирмы PerkinElmer (США) при скорости сканирования 5-10 °С/мин.

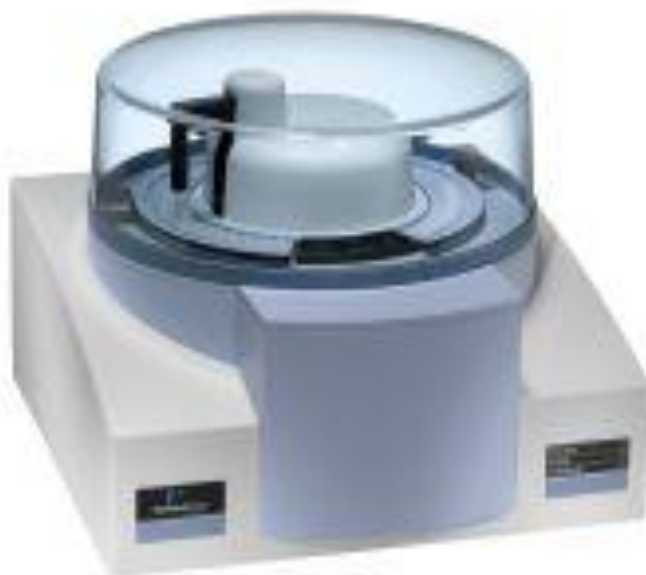


Рис. 13. Perkin Elmer Differential Scanning Calorimeter DSC 4000 (США)

В течение всего времени сканирования образцы находились в атмосфере воздуха и азота соответственно. Температуры плавления / кристаллизации определены по максимальной интенсивности пиков. Энтальпия плавления/кристаллизации прямо пропорциональна площадям пиков на термограммах. Коэффициент пропорциональности рассчитывался с помощью стандартных веществ с известной теплотой плавления (согласно ISO 11357). Энтальпия плавления / кристаллизации в свою очередь прямо пропорциональна степени кристалличности полимера. В приведенных значениях энтальпии учтено влияние массовой доли наполнителя на интенсивность пиков ДСК. Все данные приведены для образцов с одинаковой термической историей.

Метод ДСК позволяет определять теплоемкость исследуемых веществ и сравнивать ее с расчетными значениями.

Теплоемкость твердых полимеров стеклообразных и кристаллических с учетом цепного характера макромолекул является суммарной функцией двух составляющих. Первая функция обусловлена колебаниями в основной цепи, вторая характеристическими колебаниями отдельных боковых атомов и групп в повторяющемся звене. Колебания основной цепи макромолекул яв-

ляются низкочастотными, вносят основной вклад в теплоемкость твердых тел и зависят главным образом от массы повторяющегося звена. Характеристические колебания боковых радикалов проявляются в области более высоких частот и, следовательно, более высоких температур. Они зависят от соотношения масс атомов основной цепи и бокового заместителя.

При отсутствии структурных изменений в полимерной системе выше температуры стеклования C_p возрастает линейно.

Ниже температуры стеклования T_c значения C_p для одного и того же полимера, находящегося в аморфном и кристаллическом состоянии, близки. Для аморфных полимеров переход из стеклообразного в высокоэластическое состояние сопровождается скачкообразным возрастанием теплоемкости. Скачок теплоемкости зависит от химической структуры полимера, наблюдается при стекловании кристаллических полимеров, причем его значение обусловлено степенью кристалличности полимера и может быть использовано для ее оценки.

В наполненных системах теплоемкость определяется по закону аддитивности:

$$C_{p\text{пкм}} = C_{p\text{н}} + \varphi (C_{p\text{н}} - C_{p\text{п}})$$

где $C_{p\text{н}}$ - теплоемкость наполнителя;

$C_{p\text{п}}$ - теплоемкость полимера; $C_{p\text{п}}$

φ - объемная доля наполнителя.

В случае определения теплоемкости методом ДСК необходимо провести 3 измерения. Во время первого вместо образца помещают пустой тигель (базовое измерение). Это измерение необходимо для исключения влияния измерительной системы на измеряемую величину. Во время второго измерения в качестве образца используется вещество с известной теплоемкостью (эталон). В данном случае использовался сапфир. Это измерение позволяет учесть величину теплового сопротивления измерительной системы. В третьем измерении определяется тепловой поток исследуемого вещества.

2.4.4. Методика испытаний НКПМ ПЭВП на стойкость к действию УФ излучения

Испытания проводили в фотокамере, снабженной кварцевой лампой с излучением в диапазоне длин волн от 0,29 до 0,32 мкм. Стандартные образцы с известными деформационно-прочностными свойствами помещали в камеру на заданное время с последующим измерением контролируемых свойств.

2.4.5. Оценка огнестойкости НКПМ

Определение кислородного индекса.

Определение кислородного индекса проводилось в соответствии с ГОСТ 12.1.044-89 на установке для определения кислородного индекса. Для определения кислородного индекса применяют: колонку испытательную, состоящую из прозрачной кварцевой трубы 1 по ГОСТ 8680–73 внутренним диаметром 4-75 мм, высотой 450 мм; стеклянных шариков 4 диаметром 3-5 мм, насыпанных в дно кварцевой трубы на высоту 80-100 мм, для равномерного распределения газовой смеси по сечению трубы проволоочной сетки 3 по ГОСТ 6613-73 размером ячейки 1-1,6 мм для улавливания частиц, падающих с горящего образца; держателя образца 2 любой конструкции для удерживания образца за основание в вертикальном положении в центре трубы; ротаметры 5 по ГОСТ 13045-67, класса точности 1, на максимальный расход до 15 л/мин; допускается использовать градуировочные диафрагмы с манометрами, класса точности 1; ротаметры устанавливают на линии кислорода и азота; если шкалы ротаметров градуированы по воздуху, то к показаниям шкалы вводится поправочный множитель (X), вычисляемый по формуле

$$X = \sqrt{\frac{\rho_1}{\rho_2}},$$

где ρ_1 – плотность воздуха, г/см³; ρ_2 - плотность кислорода или азота, г/см³/

Вентили запорные игольчатые 6, 7 устанавливают до ротаметров на линиях кислорода и азота; горелка 8 с наконечником диаметром 2,5 мм, обеспечивающая на любом горючем газе высоту пламени 6-25 мм и свободно

входящая через открытый верхний конец кварцевой трубы; секундомер по ГОСТ 5072-72; устройство любое вытяжное, обеспечивающее удаление продуктов горения; азот газообразный по ГОСТ 9293-74; кислород газообразный технический по ГОСТ 5583-68.

Проведение испытаний.

1. Испытания проводят при 23 ± 2 °С. Образец, закрепляют за основание в вертикальном положении в центре колонки так, чтобы верхний край образца находился на расстоянии не менее 100 мм от верхнего края колонки.

2. При неизвестном значении кислородного индекса поджигают один образец на воздухе и наблюдают за горением. Если образец горит, то испытания начинают с концентрации кислорода около 18 %, если образец на воздухе не горит - с концентрации около 25 %.

3. Определение концентрации кислорода в смеси кислорода и азота обеспечивается соотношением между расходами каждого газа суммарный расход которых должен создать скорость потока смеси в трубе 4 ± 1 см/с.

4. Систему продувают газовой смесью 30 с, затем верхний конец образца поджигают пламенем горелки так, чтобы загорелась вся поверхность конца образца. Горелку удаляют и сразу включают секундомер и замеряют время горения образца до того, как он погаснет.

Во время горения образца концентрацию кислорода не изменяют.

5. Начальную концентрацию кислорода в смеси с азотом изменяют до тех пор, пока не установится минимальная концентрация кислорода в смеси с азотом, которая поддерживает горение образца в течении 180 ± 3 или за время мене 180 ± 3 с сгорает 50 мм образца.

6. При горении образца более 180 с или если длина сгоревшей части более 50 мм, концентрацию кислорода уменьшают. При горении образца менее 180 с или если длина сгоревшей части менее 50 мм, концентрацию кислорода увеличивают. При регулировании концентрации кислорода образец гасят и заменяют его новым. Если прежний образец достаточно длинный, его

переворачивают или отрезают сгоревшую часть, зажимают остаток в держателе и поджигают.

7. Проверку системы на герметичность проводят не реже одного раза в шесть месяцев.

Обработка результатов.

1. Кислородный индекс (КИ) в процентах вычисляют по формуле:

$$\text{КИ} = V_{\text{к}} / (V_{\text{к}} / V_{\text{а}}) 100$$

где $V_{\text{к}}$ – объемный расход кислорода, л/мин или $\text{см}^3/\text{с}$; $V_{\text{а}}$ – объемный расход азота, л/мин или $\text{см}^3/\text{с}$.

За результат испытания принимают среднее арифметическое не менее трёх определений кислородного индекса.

Определение стойкости к горению.

Стандарт, на котором основана методика определения стойкости к горению, устанавливает методы определения стойкости к горению при воздействии пламени газовой горелки и категории стойкости пластмасс к горению.

1. Испытания проводят на 5-ти образцах, имеющих форму брусков длиной (125 ± 5) , шириной 10-13 и толщиной – 1-13 мм. При толщине образцов до 3 мм рекомендуется ряд значений 1,0; 1,5; 2,0; 3,0 мм.

2. Испытаниям подвергают образцы, изготовленные по одному методу, не имеющие вздутий, трещин, сколов, раковин, зазубрин, заусенцев и отверстий. Края образцов должны быть гладкими, радиус закругления углов не должен превышать 1,3 мм.

3. Испытания проводят для каждой марки материала, если она отличается от базовой показателем текучести расплава или содержанием и типом наполнителей, красителей и других модифицирующих добавок.

Метод А

Сущность метода заключается в определении скорости распространения пламени по горизонтально закрепленному образцу.

Горизонтально закрепленные образцы по стойкости к горению относят

к категории ПГ (пламя горелки является источником воспламенения горизонтально закрепленного образца).

Метод Б

Сущность метода заключается в определении времени горения и тления вертикально закрепленного образца. По стойкости к горению вертикально закрепленные образцы относят к категориям ПВ-0, ПВ-1, ПВ-2 (пламя горелки является источником воспламенения вертикально закрепленного образца).

2.4.6. Исследование бактерицидных свойств НКПМ

Определение бактерицидных свойств

В исследованиях использовали музейные культуры *Staphylococcus aureus* и *Escherichia coli* (по 5 штаммов). Бактерии культивировали в мясо-пептонном бульоне (4мл) при 37⁰С в течение 24 часов. Каждый штамм засеивали в 6 пробирок, из которых 1 – контрольная, 2-6 – опытные. В опытные пробирки добавляли по 0,2 грамма полимера. Результаты исследований оформлялись в виде сводных таблиц с критериями:

«–» бактерицидное действие – бактерии полностью погибают.

«+» бактериостатическое действие – прекращение их роста и размножения бактерии.

«++» нейтральное действие – рост и размножение бактерии продолжается.

Определение адгезивных свойств.

По 0,1 гр полимера вносили в пробирки с 1 мл бульонной культуры (*Staphylococcus aureus* и *Escherichia coli*) и выдерживали 3 минуты. Затем промывали стерильным физиологическим раствором и помещали в 1 мл стерильного физиологического раствора на 3 минуты. В последующем из каждой пробирки засеивали материал на мясо-пептонный агар методом Гольда в чашках Петри.



а.



б.



в.

Рис.14а, б, в. Определение бактерицидных и адгезивных свойств образцов НКПМ.

Результаты исследований оформлялись в виде таблиц. Этим методом определяют количество слипшихся бактерии к образцу по шкале колониеобразующих единиц КОЕ после многократного их промывания.

Глава 3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

3.1. Свойства НКПМ на основе ПЭВП и МУНТ

Разработка новых трубных полимерных материалов, обладающих повышенным уровнем функциональных свойств, и как следствие этого расширенным спектром применения, во многих случаях, основана на модификации крупнотоннажных промышленных полимеров, и в частности, полиолефинов ПО. Эффективная модификация ПО может быть реализована при разработке полимерных композиционных материалов, упрочнение которых обусловлено введением в матрицу нанодисперсных частиц различной природы. Анализ результатов многочисленных научно-прикладных работ [82-86] показывает, что в этом направлении эффективными наполнителями-модификаторами проявили себя многослойные углеродные нанотрубки, обладающие уникальным комплексом физико-химических свойств. Интенсивные работы по созданию новых трубных полимерных материалов из ПО и высокотехнологичных изделий из них предполагают в перспективе, что эта отрасль экономики окажется высокорентабельной и экономически оправданной. В связи с этим тема представленной работы, в определенной степени, соответствует актуальной проблеме разработки мультифункциональных нанокomпозиционных полимерных материалов НКПМ на основе ПО, важным элементом механизма упрочнения которых является введение в матрицу ПО многослойных углеродных наночастиц МУНТ.

3.1.1. Сравнительный анализ свойств газофазного ПЭВП и нового класса полиэтиленов PERT для производства труб

В данной работе в качестве основных полимерных трубных материалов изучены наиболее распространенные марки газофазных ПЭВП и PERT (Polyethylene of Raised Temperature resistance) фирмы «Dow». В связи с этим сравнительный анализ свойств этих марок ПЭВП представляется важным для понимания последующих трансформации в НКПМ.

Новейшие достижения в области каталитической полимеризации и

технологии привели к созданию ряда сополимеров этилен – х-олефинов с повышенными эксплуатационными характеристиками [43-45]. Новый класс полимеров на основе химически модифицированных со-мономерных полиэтиленов - PERT (Polyethylene of Raised Temperature resistance) обладают повышенными физико-химическими свойствами в том числе: деформационно – прочностными, теплофизическими, термическими, диффузионными, технологическими. Высокий уровень исходных свойств, особенно – термостойкости и термостабильности, а также стойкости к статическим, динамическим механическим циклическим нагрузкам нового поколения ПЭВП PERT, формируется в результате удачного сочетания длины боковых ответвлений, молекулярной массы, молекулярно-массового распределения – факторов, повышающих уровень исходного комплекса свойств, активным воздействием на соотношение «структура – свойства» [46]. Важным отличием данного класса полиэтиленов является, то, что новый уровень свойств достигается без структурирования (сшивки) макромолекул. Направленное изменение свойств полиэтиленов структурированием (сшивкой), широко применяемое в настоящее время в производстве труб, как правило, не всегда обеспечивает долгосрочное упрочнение материала и усложняет переработку из расплава из-за повышенной вязкости и возможных конкурирующих реакций деструкции и структурирования [16]. Улучшенные свойства PERT позволяют, по сути, универсальное применение композитов на их основе для производства труб горячего и холодного водоснабжения и отопления, эксплуатируемых в условиях гидростатических и гидродинамических (в том числе циклических) давлениях до 10 кгс/см² и 110 °С. Такие качества PERT позволяют им успешно конкурировать на рынке с доминирующими в настоящее время аналогами полимерных и металлических труб. Трубы из PERT значительно превосходят медные по стойкости к растрескиванию, что обеспечивает повышенный ресурс эксплуатации, более коррозионностойки, легче в монтаже и эксплуатации. По сравнению с другими полиэтиленовыми аналогами PERT характе-

ризуется длительной стабильностью свойств, в том числе при повышенных температурах и агрессивных средах, лучшей перерабатываемостью из расплава и лучшими экономическими показателями.

Значительное повышение уровня взаимосвязи «структура – свойства» в PERT определяется, в основном, статистически контролируемой морфологией в со-мономеров этилен – α -олефин по сравнению с линейными и сшитыми структурами, то есть новым молекулярным дизайном и характером укладки формирующихся монокристаллитов (см. рис. 1).

В линейных полиэтиленах наблюдается формирование более совершенной слоистой кристаллической структуры – ламинарного монокристалла, тогда как в PERT, где в качестве боковых ответвлений применяется октен-1, формируются центры несовершенства кристаллической структуры из-за стерических затруднений, что очевидно способствует увеличению свободных микрообъемов и конформационных возможностей. Последние обеспечивают лучшую термодинамическую квазиравновесность структуры в целом в условиях статических и циклических динамических воздействий.

Другим важным фактором упрочнения матрицы в PERT является повышение концентрации проходных цепей и вклада более уплотненных межфазных областей в со-мономеров этилен – α -олефин: например октена-1 или гексена, в силу своей протяженности по сравнению с метильными группами. Очевидно, что более «разрыхленная» структура PERT, из-за улучшенных конформационных возможностей, обладает по сравнению с линейными полиэтиленами повышенным диссипативным потенциалом (см. рис. 2).

Важным фактором также является повышенное влияние α -олефинов ($C=6-8$) на вероятность получения макромолекул с разветвлениями (см. рис. 3).

Статистически контролируемая концентрация со-мономеров позволяет значительно расширить морфологический потенциал в PERT, что положительно сказывается на соотношении «структура - свойства». В соответствии с

целями и задачами данной работы, значительный интерес представляет сравнительный анализ некоторых свойств PERT и ГПЭВП трубных марок, пользующихся значительным спросом на рынке полиэтиленов (табл. 14).

Таблица 14

Сравнительные свойства ГПЭВП и PERT

№ п/п	Свойства	ГПЭВП	PERT
1	ПТР, 190 °С; 2,16 кгс, г/(10 мин)	0,3-0,5	0,85
2	Плотность, г/см ³	0,953-0,957	0,941
3	Кратковременное воздействие максимальной рабочей температуры, °С	105-110	124,5
4	Рабочая температура, °С	95-100	95-110
5	Теплопроводность Вт/(м·К) при 60 °С (ASTM 177)	0,4-0,5	0,4
6	Модуль эластичности (ISO 527), ???	~ 500	~ 650
7	Напряжение при растяжении, МПа (ГОСТ 11262-80)	21,0	21,0

Сравнительный анализ свойств двух марок ПЭНД показывает, что при равных механических свойствах, теплофизические свойства марки PERT значительно лучше. Кроме того, более низкая вязкость расплава марки PERT (в первом приближении ПТР $\sim 1/\text{MM} \sim 1/\eta$; MM – молекулярная масса, η – вязкость расплава) обеспечивает лучшую технологичность при переработке из расплава.

3.1.2. Свойства НКПМ на основе ПЭВП и МУНТ

В последние годы ООО «Ставролен» наладил производство ПЭНД (ПЭВП) экструзионной марки PE6FE-68: сополимера этилена с гексеном основные свойства которого представлены в табл.9. Эта марка ПЭВП призвана конкурировать с импортными аналогами, широко используемыми в производстве труб различного назначения. Свойства этой марки и композитов на его основе еще недостаточно изучены. Анализ данных табл.9 показывает, что

ПЭВП РЕ6FE-68 обладает неплохим комплексом физико-химических свойств, позволяющим его модифицировать на уровне импортных аналогов. Обращает внимание на себя значительное расхождение в значениях предела текучести и разрушения (табл.9), характерное для кристаллизующихся термопластов с недостаточно прочной аморфной фазой. Учитывая, что, в основном, предел текучести контролирует прочность каркаса кристаллизующихся термопластов, в том числе и трубных аморфно-кристаллических термопластов в конденсированном состоянии, можно констатировать, что марка РЕ6FE-68 нуждается в значительном усилении матрицы. В связи с этим вопросам упрочнения матрицы РЕ6FE-68 уделено значительное внимание в данной работе.

Проблемными направлениями дальнейшего улучшения свойств газофазных ПЭНД и марок PERT, с целью расширения сферы применения, являются: механические, термические, огнестойкие, бактерицидные, светостойкие и др. С точки зрения реологических, теплофизических и механических свойств, исследуемые марки ПЭНД и PERT обладают хорошими потенциалом для совмещения с соответствующими ингредиентами для придания multifunctionальных свойств [7,148]. В перспективе значительный интерес, с экономической точки зрения, представляет замена ПЭВП марок ПЭ-80, ПЭ-100, PERT на газофазный ПЭВП отечественного производства.

3.2. Механические и термические свойства НКПМ на основе трубных марок ПЭВП и МУНТ

Трубопроводные системы являются составной частью коммуникации промышленных и сельскохозяйственных производств, гражданских и бытовых сооружений. Общеизвестно, что промышленные, водопроводные, отопительные, канализационные и др. трубы бывают медные, стальные или пластиковые. Самые долговечные, надежные, с красивым дизайном и полезные для здоровья – медные. Недостатков у них практически нет, но они дорогие по показателю «цена- качество». Поэтому чаще всего на практике применяют

стальные или пластиковые трубы - более доступные по цене. Однако каждой из них присущи недостатки. Здесь приходится решать дилемму: что лучше - более прочные, но со временем зарастающие изнутри ржавчиной и накипью, повышающими гидросопротивление и понижающими пропускную способность стальные трубы или антикоррозийные, со временем (из-за термоциклов и агрессивности среды) охрупчивающиеся пластиковые. Если достоинства тех и других объединить, а недостатки устранить, то можно получить трубы с оптимальными свойствами по основному критерию «цена-качество». Оказалось что это вполне возможно на основе «гибридизации» свойств: появилась металлопластиковая труба – надежная и технологичная в монтаже и эксплуатации [42], которые, в силу своей высокой функциональности, повсеместно вытесняют стальные и медные трубы. Металлопластиковая труба – это цельная, сваренная лазером «встык» или ультразвуком «внахлест» алюминиевая труба, защищенная изнутри и снаружи полиэтиленовыми слоями. Внутренний защитный слой выравнивает изнутри поверхность с минимальным гидросопротивлением и отличной пропускной способностью, чем у металлических, в том числе и медных. Поэтому ржавчине, накипи, извести и др. отложениям трудно «зацепиться» за антифрикционный пластик. А значит, внутренняя поверхность трубы остается чистой и лучше сохраняется пропускная способность (производительность всей коммуникации). Наружный полиэтиленовый слой защищает трубу от внешних воздействий и служит изолятором металла от конденсата влаги, потери тепла и термоокислительного разрушения. Такая труба пятислойна, имея в виду еще два слоя специального клея, которые скрепляют все слои (рис. 15).

Ранее нами [148] был выполнен сравнительный анализ нового класса ПЭВП на основе химически модифицированных со-мономерных полиэтиленов - PERT (Polyethylene of Raised Temperature resistance) (PERT) и газофазного полиэтилена трубной марки ГПЭВП. Однако, несмотря на очевидные достоинства, металлопластиковые трубы тоже не лишены недостатков. И

связаны они с условиями эксплуатации таких труб как частые перемены температурных и механических режимов, воздействие УФ - излучения и др. В связи с этим улучшение деформационно- прочностных, термических, светостойких и др. свойств исследуемых трубных марок ПЭВП достаточно актуально.

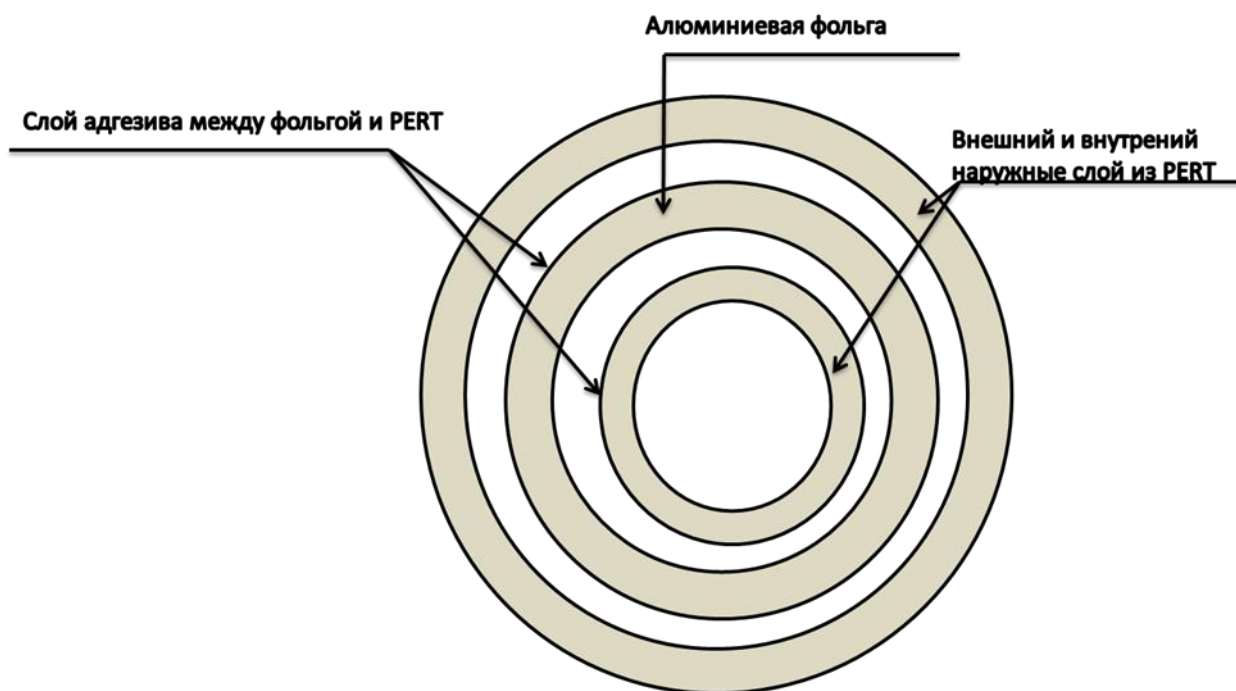


Рис.15. Схема пятислойных металлопластиковых труб в разрезе.

В последнее время углеродные нанотрубки (УНТ), представляющие собой полые трубки, состоящие из свернутых слоев углерода различной конфигурации, широко применяются для модификации термопластов — в том числе и ПЭВП. Они считаются высокоэффективными модификаторами как полимеризационных, так и поликонденсационных термопластов, что послужило основой для реализации их производства и применения в промышленных масштабах [12-14].

Бесспорным достоинством УНТ является то, что такие модификаторы в микроколичествах способны кардинально изменить эксплуатационные характеристики полимеров и создать предпосылки для разработки высокоэф-

фективных универсальных трубных композиционных материалов, пригодных для эксплуатации в условиях циклических механических, термических воздействия и др. экстремальных климатических условий. Небольшие начальные капиталовложения для разработки и производства новых модифицированных ПКМ с высоким уровнем комплекса физико-химических и эксплуатационных характеристик делают такие НКПМ высококонкурентными на мировом рынке[149-151].

В связи с вышеизложенным в настоящей работе были разработаны и исследованы НКПМ на основе газофазного ПЭВП и PERT трубных марок. В качестве наполнителя-модификатора проблемных свойств пластиковых компонентов, в частности, и для металлопластиковых труб, использованы многослойные углеродные нанотрубки (МУНТ) типа DIPOLENE UV PE в составе специального функционализированного концентрата на основе ПЭВП (рис. 16). Ниже приведены результаты исследования механических и термических свойств модифицированных НКПМ ПЭВП с целью повышения механических и термических свойств.

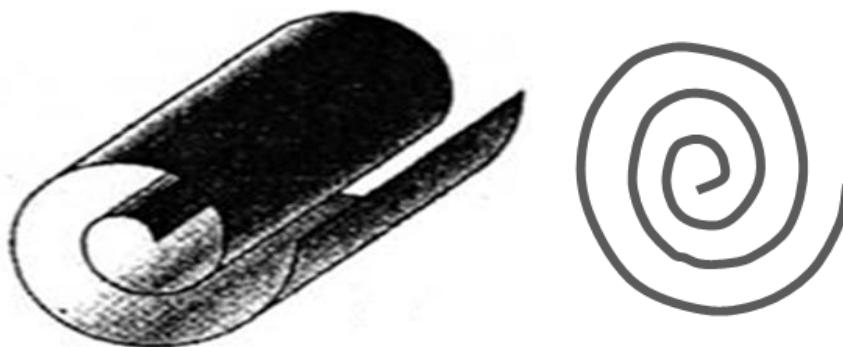


Рис.16. Модель и разрез поперечного сечения многослойной нанотрубки типа «сверток» [149].

Композиции ПЭВП+МУНТ готовились на 2-хшнековом экструдере при температуре 220 °С и скорости вращения шнека 100 мин⁻¹.

Основным критерием, определяющим сферу и технический уровень применения НКПМ ПЭВП, являются такие физико-химические характери-

стики как механические и термические. Одновременное усиление матрицы полимера и повышение термических свойств является одной из основных технологических задач повышения эксплуатационных характеристик трубных термопластов [4-8, 149]. В связи с этим в работе были исследованы основные эксплуатационные характеристики модифицированных композитов ПЭВП + МУНТ как: предел текучести (σ_T); предел прочности при разрушении (σ_p); относительное удлинение при разрыве (ϵ_p), модуль упругости (E), температуры потери массы [150, 151]. Результаты этих исследований приведены в табл.15.

Таблица 15

Физико-химические свойства НКПМ ПЭВП + МУНТ

№ п/п	Состав нанокompозита	Физико-механические Свойства				Температура потери веса, T , °C		
		σ_T , МПа	σ_p , МПа	ϵ_p , %	E , МПа	2 %	5 %	10 %
1	ГПЭВП исх.	23	35	750	610	290	342	384
2	ГПЭВП+0,5% М	21	36	644	624	298	348	378
3	ГПЭВП+ 1,0% М	26	35	710	598	294	344	354
4	ГПЭВП+ 1,5% М	25	35	726	616	290	320	388
5	ГПЭВП+ 2,0% М	29	37	686	574	308	350	380
6	ГПЭВП+2,5%М	19	36	690	602	300	358	366
7	PERT исх.	18	34	800	580	310	360	400
8	PERT+0,5% М	17	34	766	586	316	362	406
9	PERT+1,0% М	18	33	796	572	314	354	414
10	PERT+1,5% М	19	36	768	558	320	372	408
11	PERT+2,0% М	23	38	782	612	328	378	412
12	PERT+2,5% М	21	37	690	608	316	372	414

М – МУНТ.

Из данных табл. 15 следует, что МУНТ заметно повышают физико-механические характеристики: σ_T на ~26 %; σ_p на ~12% и термические свойства: $T_{2\%}$, $T_{5\%}$, $T_{10\%}$ на ~11-12% для ряда исследуемых ПЭВП, применяемых в

производстве металлопластиковых труб и труб различного назначения.

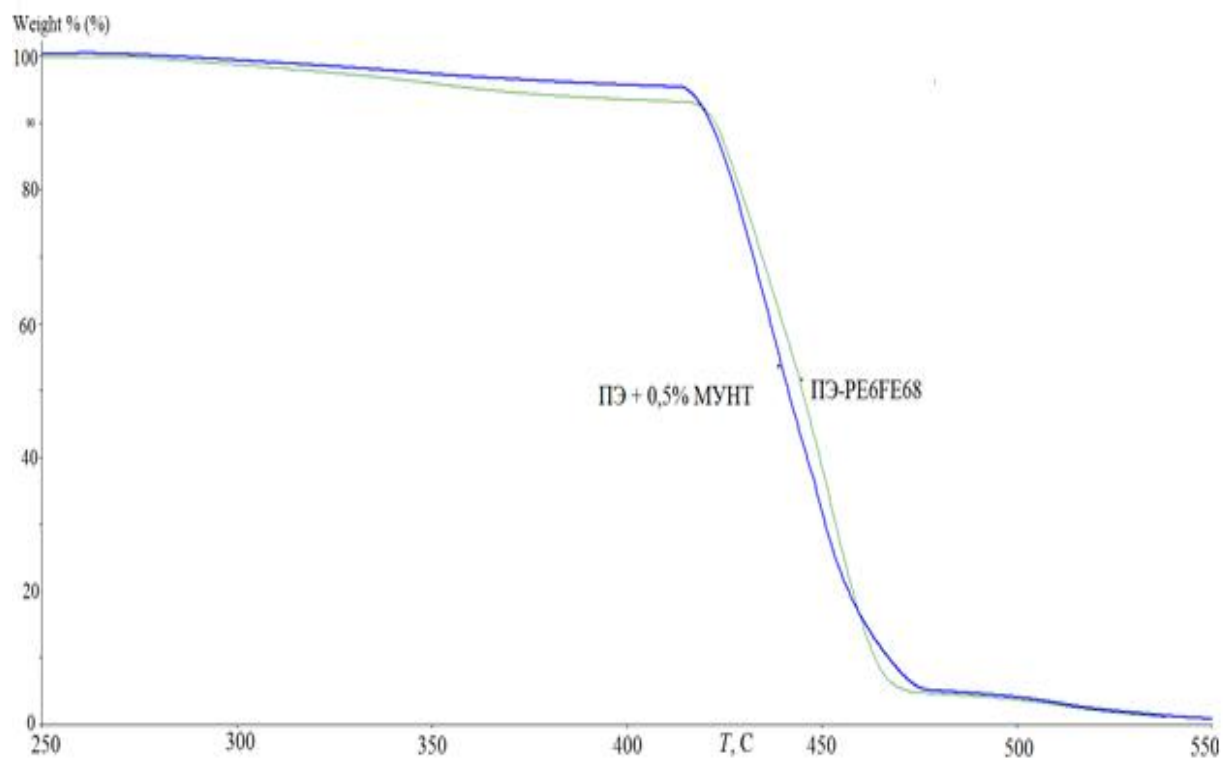
Таблица 16

Термостабильность НКПМ на основе ГПЭВП + МУНТ

Наименование Характеристики	№ образ- цов(см.табл.15)	1	2	3	4	5	6
Термостабильность расплава при 210 °С в атмосфере чи- стого O ₂ , мин.		34,2	36,9	39,3	52,6	49,3	52,3

Была исследована также термостабильность расплава НКПМ ГПЭВП+МУНТ в атмосфере чистого кислорода (табл. 16). Введение МУНТ в матрицу ГПЭВП приводит к значительному повышению термостабильности расплава нанокompозитов ПЭВП+МУНТ по сравнению с исходными полимерами (табл.16, образцы №№ 4-6). Это обстоятельство указывает на повышенный индукционный период термостабильности расплава ГПЭВП+МУНТ в жестких условиях (в атмосфере чистого кислорода). Повышение термостабильности и расширение индукционного периода термостабильности, в условиях термоокислительного старения расплава, способствуют стабилизации исходного комплекса физико-химических свойств на стадии переработки из расплава высокопроизводительными методами и закладывает перспективный потенциал для существенного расширения сферы применения. Повышение термостабильности в НКПМ ГПЭВП+МУНТ можно объяснить ингибированием термоокислительной деструкции в нанокompозитах вследствие понижения скорости диффузии кислорода в присутствии частиц УНТ (повышение степени кристалличности, уплотнение межкристаллитных прослоек и др. структурные факторы) и дезактивацией радикалов на поверхности частиц МУНТ[154].

а



б

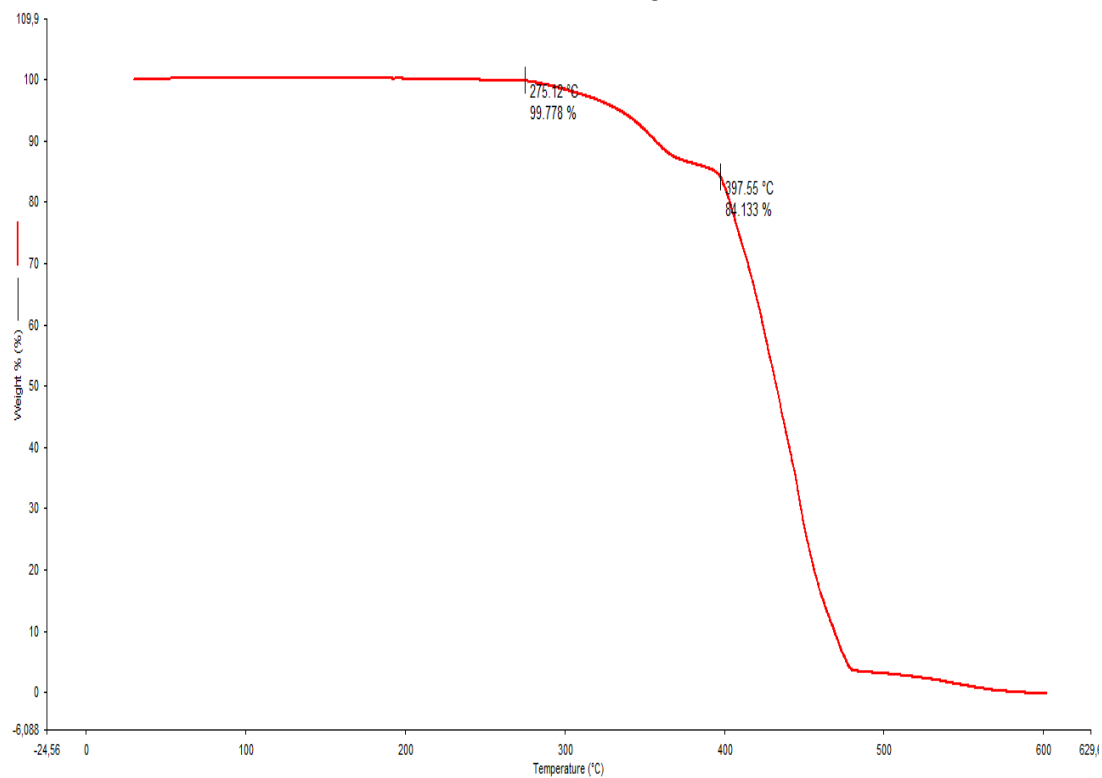


Рис. 17 а. б. Типичные кривые потери веса для НКПМ: а) 1. ГПЭВП исх.; б)

2.ГПЭВП+0,5%М; ГПЭВП+2,0%М

Следует отметить (табл. 15), что марка PERT, несколько уступая ГПЭВП по механическим свойствам, превосходит его по термическим свойствам.

3.3. Некоторые свойства НКПМ на основе ГПЭВП, PERT и УДС

ПЭВП как самый крупнотоннажный трубный термопласт, обладающий универсальным комплексом физико-химических свойств, успешно конкурирует с металлическими трубными материалами. Бесспорными преимуществами трубных ПКМ являются высокая технологичность изготовления и укладки, увеличенный ресурс эксплуатации, стойкость к агрессивным средам и в силу этих факторов - выгодный уровень по шкале «цена-качество» [7, 8, 152, 153]. Однако ПЭВП имеет ряд недостатков, таких как недостаточный уровень механических, термических, теплофизических и огне- и светостойких, бактерицидных и др. свойств, существенно ограничивающих спектр их применения [4, 5]. В связи с этим, в рамках данной работы, была выполнена серия исследований по разработке НКПМ на основе ПЭВП трубных марок с использованием наноматериалов - УДС, включающих наночастицы нульвалентных переходных металлов и их оксидов низшей валентности - эффективных наполнителей - модификаторов с выраженными стабилизирующими свойствами [14]. В результате выполненных научно-прикладных работ были исследованы особенности получения УДС, механизмы модификации и стабилизации ПО и, в частности, ГПЭВП, ГПП и разработаны некоторые теоретические аспекты взаимодействия и взаимовлияния ПЭВП МУНТ и УДС, как компонентов гетерофазной системы [119, 121, 154].

УДС, содержащие наночастицы (Fe, FeO, Fe/FeO и др.), могут быть получены термораспадом органических солей (оксалатов, формиатов, карбонатов и др.) металлов. В работах [119, 121, 150, 154, 155] подробно изучено разложение оксалатов металлов с целью получения УДС.

В работе в качестве нанодисперсного наполнителя - модификатора исследована УДС (Fe/FeO), состоящая из ультрадисперсных наноразмерных ча-

стиц, генерируемых при термораспаде формиатов (ФЖ) и оксалатов (ОЖ) железа⁺² [4]. Термораспаду подвергались дегидратированные соли, обработанные по специальной технологии [121, 154] (рис. 18,19).

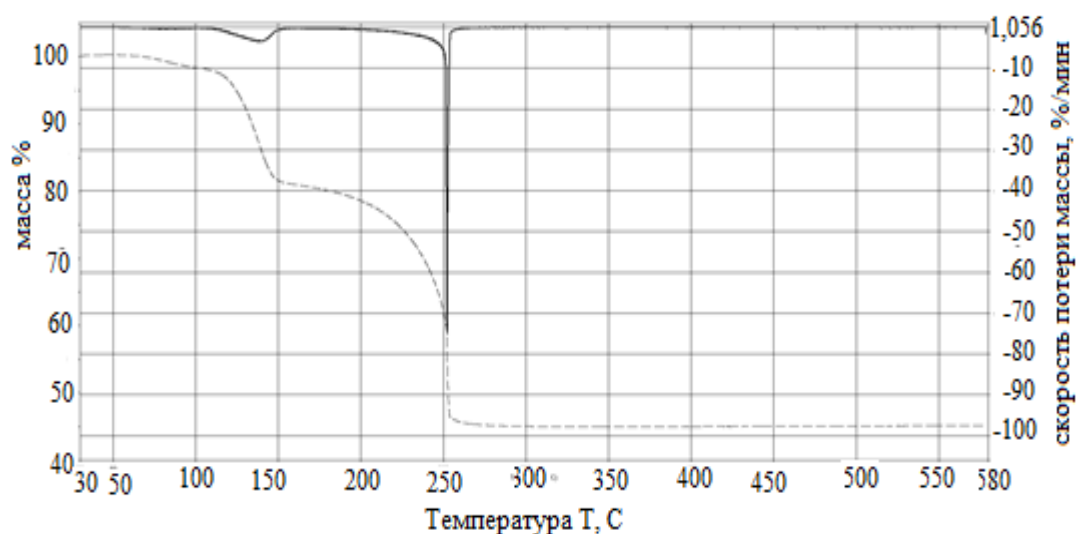


Рис. 18. Термогравиметрический анализ термораспада ФЖ. Воздух. V = 5 град/мин; TG – потери массы; DTG – скорость потери массы

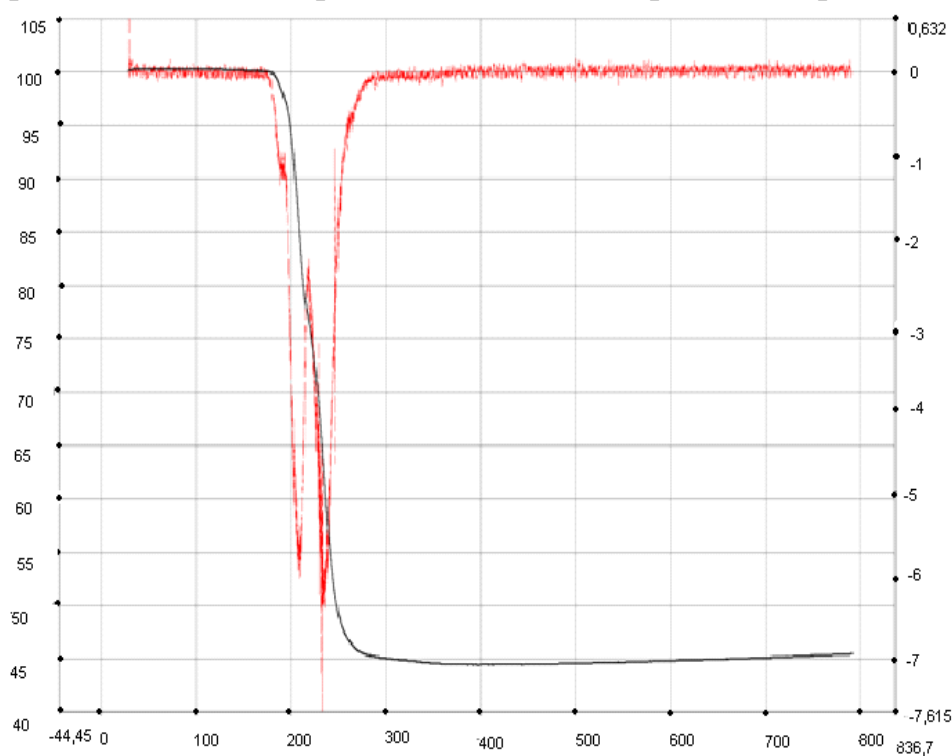
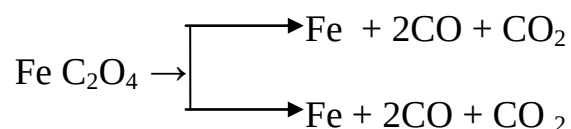


Рис. 19. Термогравиметрический анализ термораспада ОЖ. Условия те же, что и на рис.18

Анализ результатов ТГА (рис. 18, 19) показывает различный характер термораспада формиата и оксалата железа.

В частности, термораспад формиата железа происходит ступенчато в широком температурном интервале $100 \div 260$ °С: до ~ 150 °С разлагается 18-20 % массы, оставшаяся часть (~ 50 % массы) ускоренно разлагается при ~ 250 °С с образованием достаточно стабильного продукта. Можно предположить, что до 250 °С термораспад ингибируется широким набором продуктов вторичных реакции, в том числе и с участием остаточной кристаллизационной воды ($\sim 2\%$). Поскольку термораспад органических солей металлов относится к твердофазным топологическим реакциям, осложненных диффузией, на определенном этапе происходит конверсия лимитирующих факторов. Исходя из этого можно предположить, что в интервале 200-250 °С происходит переход от диффузионного к кинетическому режиму термодеструкции ФЖ (рис. 18). Этому способствует разрыхление реакционной массы выделяющимися газами CO, CO₂, H₂O и др. факторы. Кроме того в этой температурной области, очевидно, подключаются вторичные реакции, способные перевести термораспад формиата железа в автокаталитический режим.

Для термораспада оксалата железа характерен более узкий интервал разложения (180-250 °С) без заметных перегибов на кривой TG. DTG оксалата железа имеет два выраженных пика, при 210 °С и 230 °С. В определенной степени это подтверждает ранее сделанное предположение [156], о реализации двух конкурирующих направлений термораспада оксалата железа:



Данные табл. 18 демонстрируют значительное повышение деформационно-прочностных и термических свойств в НКПМ, модифицированных УДС. Так образцы НКПМ ПЭВП + 0,5 % УДС (табл.18., обр. №№ 4, 9) демонстрируют превышение деформационно-прочностных свойств на ~ 50 -60% и термических характеристик на ~ 10 -20 % по сравнению с исходными образ-

цами ГПЭВП и PERT.

Таблица 17

**Свойства УДС (Fe/FeO), полученной из ОЖ
по модифицированной методике**

№ п/п	Характеристика	Обозначение	Значение
1	Удельная поверхность, м ² /г	S _{уд.}	>120
2	Средний диаметр частиц, нм	D _{ср}	70-120
3	Скорость взаимодействия Z+O ₂ , моль(O ₂)/г(Z)-сек	W _{Z+O₂}	~10 ⁻⁷
4	Акцепторная емкость, моль(O ₂)/г(Z)	V _{O₂}	~0,015

Таблица 18

Физико-химические свойства НКПМ на основе ПЭВП и УДС

№ п/ п	Состав НКПМ	Физико-механические свойства				Температура потери веса,		
		σ _T , МПа	σ _p , МПа	ε _p , %	E, МПа	2%	5%	10%
1	ГПЭВП исх.	23	35	750	610	290	342	384
2	ГПЭВП+0,05УДС	29	34	704	582	292	348	366
3	ГПЭВП+0,1 %УДС	27	38	744	673	300	356	398
4	ГПЭВП+0,5% УДС	36	41	709	550	322	364	382
5	ГПЭВП+1,0% УДС	25	38	712	627	310	336	378
6	PERT исх.	18	34	800	580	310	360	400
7	PERT+0,0 5% УДС	23	31	790	566	304	358	412
8	PERT+0,1 % УДС	28	33	772	550	322	374	424
9	PERT+0,5 % УДС	33	38	798	549	330	380	418
10	PERT+1,0% УДС	27	36	688	565	328	376	404

Сравнение влияния УДС на свойства двух марок ПЭВП (ГПЭВП и PERT) показывает примерное равенство по механическим и термическим свойствам. По-видимому, это наблюдение можно отнести к определенной идентичности химических и физических структур в ГПЭВП и PERT, определяемых длиной боковых ответвлений.

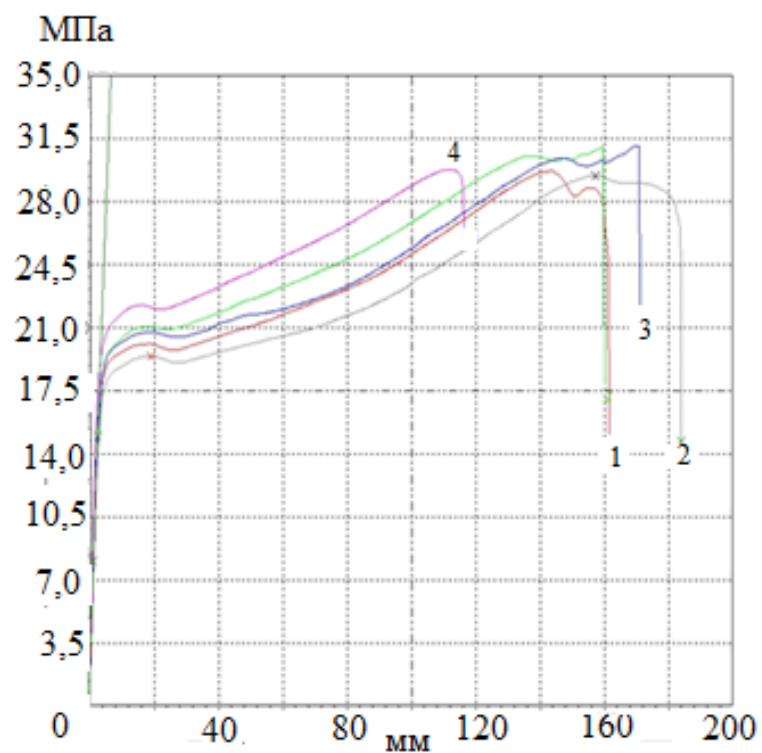


Рис. 20. Типичная кривая «напряжение-деформация» НКПМ
ГПЭВП+УДС

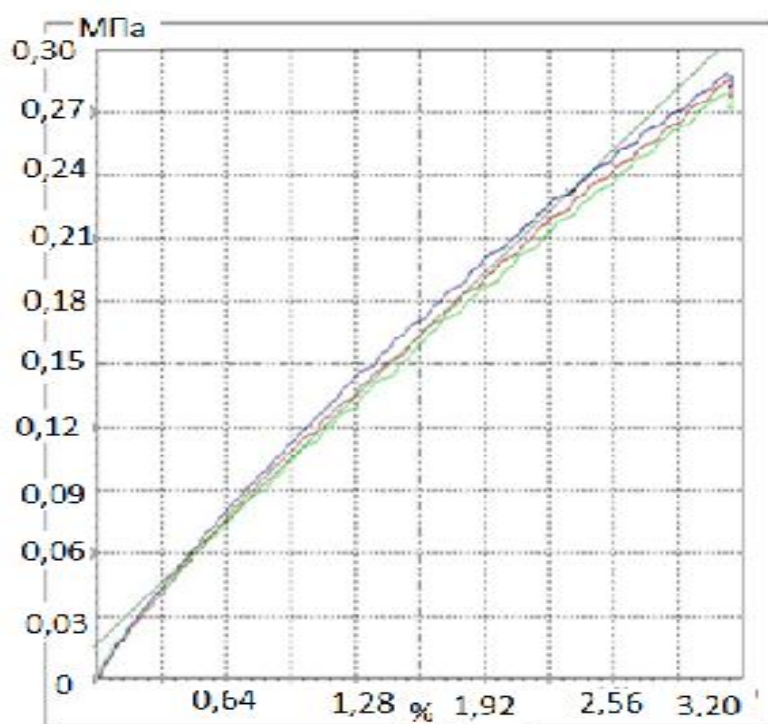


Рис.21. Типичная кривая зависимости модуля упругости E от деформации ε .

Сравнение модифицирующей эффективности МУНТ и УДС (табл. 15 и 18) демонстрирует несколько более высокий уровень физико-химических свойств в НКПМ ПЭВП+УДС, о чем будет сказано ниже. Важным выводом из результатов этих исследований является возможность существенного повышения комплекса свойств ПЭВП различных марок при помощи МУНТ и УДС. Можно ожидать, что совместное применение двух наполнителей-модификаторов разной природы окажется более эффективным, чем индивидуальное использование.

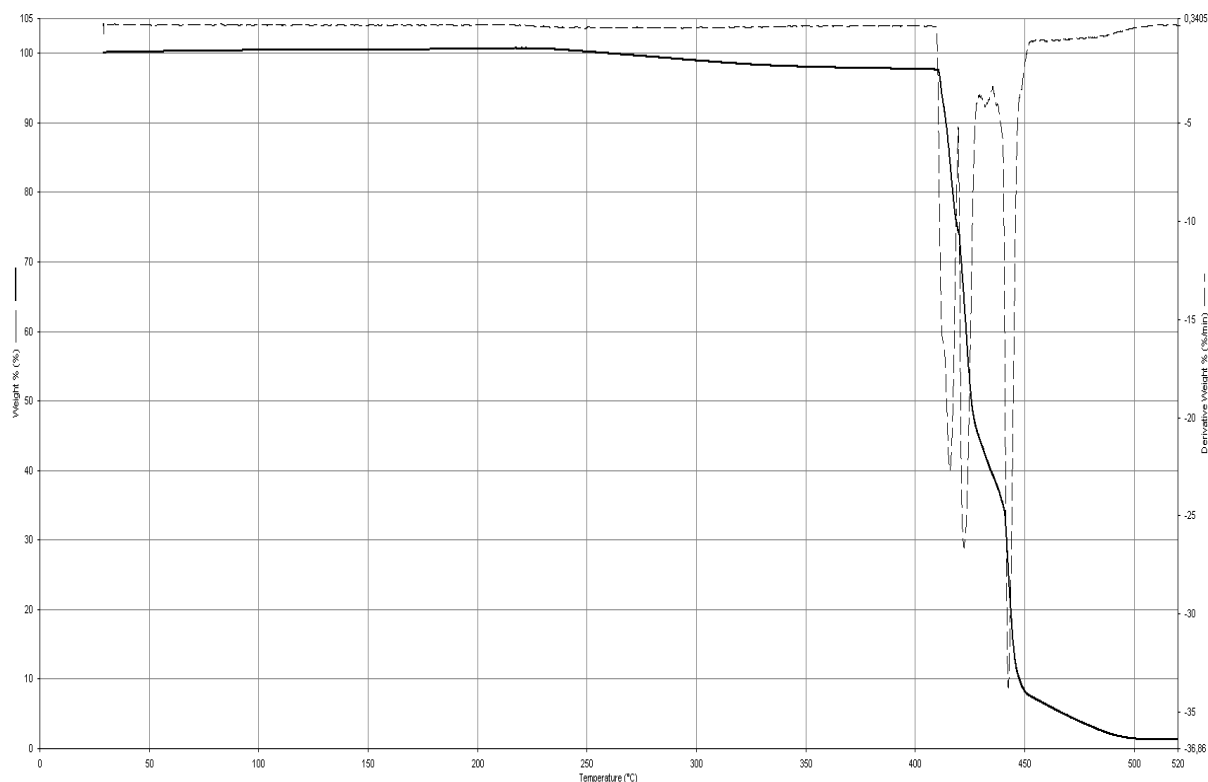


Рис.22. Типичные кривые ТГА НКПМ ГПЭВП+УДС

3.4. Свойства смесей ГПЭВП + PERT

3.4.1. Механические свойства модифицированных смесей полиэтиленов

В настоящее время в силу расширения сферы применения ассортимент ПКМ на базе модифицированных, а также смесей и сплавов крупнотоннажных термопластов постоянно увеличивается. Такой способ получения новых ПКМ является одним из доступных и эффективных методов направленного

изменения физико-химических свойств. Известно, что большинство термопластов термодинамический плохо совмещаются [157]. Тем не менее, направленное изменение морфологии при помощи модификаторов позволяет получать ПКМ с хорошей технологической совместимостью и требуемыми свойствами [157, 158].

В этом отношении смеси полиолефинов со схожими химическими структурами часто дают необходимые результаты в силу хорошей технологической совместимости. Еще лучше ситуация в случае ПКМ на основе полиолефинов с равноразмерными боковыми ответвлениями. Из подобных ПКМ выгодно отличаются смеси на основе полиэтиленов [157]. Особое место среди таких ПКМ занимают смеси сополимеров полиэтиленов с гексеновыми и октеновыми боковыми ответвлениями [159]. В таких ПКМ часто удается решить ряд проблем, характерных для индивидуальных полиэтиленов. Так, экономически выгодно совмещение сополимеров полиэтиленов в случаях необходимой оптимизации триады «цена – состав – свойства». Например, при изготовлении трубных изделий часто требуется оптимизация вышеприведенной триады: экономическая целесообразность, обеспечение необходимого комплекса эксплуатационных свойств изделия и высокой технологичности с повышенными специфическими свойствами. Такие проблемы часто решаются путем сочетания свойств различных марок ПЭВП с разными значениями механических, реологических, термических и др. свойств [160]. В связи с этим в работе исследованы механические: модуль упругости при изгибе $E_{и}$ и растяжении $E_{р}$, напряжение текучести $\sigma_{т}$ и термические свойства (ТГА) смесей полиэтиленов PERT и ГПЭВП.

Смеси готовились смешением в сухих смесителях барабанного типа с последующей экструзией и грануляцией в 2-х-шнековом экструдере при 230-240 °С. Испытаниям по известным методикам (Гл.2) подвергались стандартные образцы. Результаты исследования физико-механических свойств смесей полиэтиленов приведены в таблице 19 и на рис. 23,24.

Механические свойства смесей ГПЭВП+PERT

Составы смесей ГПЭВП+PERT	E _и , МПа	E _p , МПа		$\sigma_{тек}$ МПа
		1 мм/мин	10 мм/мин	
1.ГПЭВП	420	454	585	20,4
2.ГПЭВП/PERT = (90/10) %	417	462	578	21,5
3.ГПЭВП/PERT = (75/25) %	575	727	883	41,0
4.ГПЭВП/PERT = (50/50) %	511	672	792	34,1
5.ГПЭВП/PERT = (25/75) %	467	534	652	31,0
6.ГПЭВП/PERT = (10/90) %	566	747	882	40,7

Tension extermal

Material: PERT+PEBP(25^75)

Tested: Altueva

Date: 15-01-2016

Speed: 10.000 mm/min

Time: 15:28:04

Test No.	Max. Loa	Max. Loa	Max. Loa	field poi	field poi	Y. strengt	Y. strengt	Area	Break	E.M.
	MPa	mm	kgf	MPa	mm	MPa	mm	mm ²	mm	MPa
1	41.3	6.1	42.08	40.8	5.1	20.6	1.3	10.0	7.7	1238
2	42.7	5.9	43.56	42.3	5.1	21.3	1.3	10.0	9.1	1281
3	40.5	6.4	41.32	40.0	5.1	20.3	1.3	10.0	11.4	1216
4	40.6	5.7	41.44	40.3	4.7	20.3	1.1	10.0	9.4	1219
5	39.8	5.7	40.64	39.8	5.6	19.9	1.2	10.0	9.8	1195
6	42.7	6.2	43.52	42.3	5.2	21.6	1.3	10.0	12.0	1280
---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---

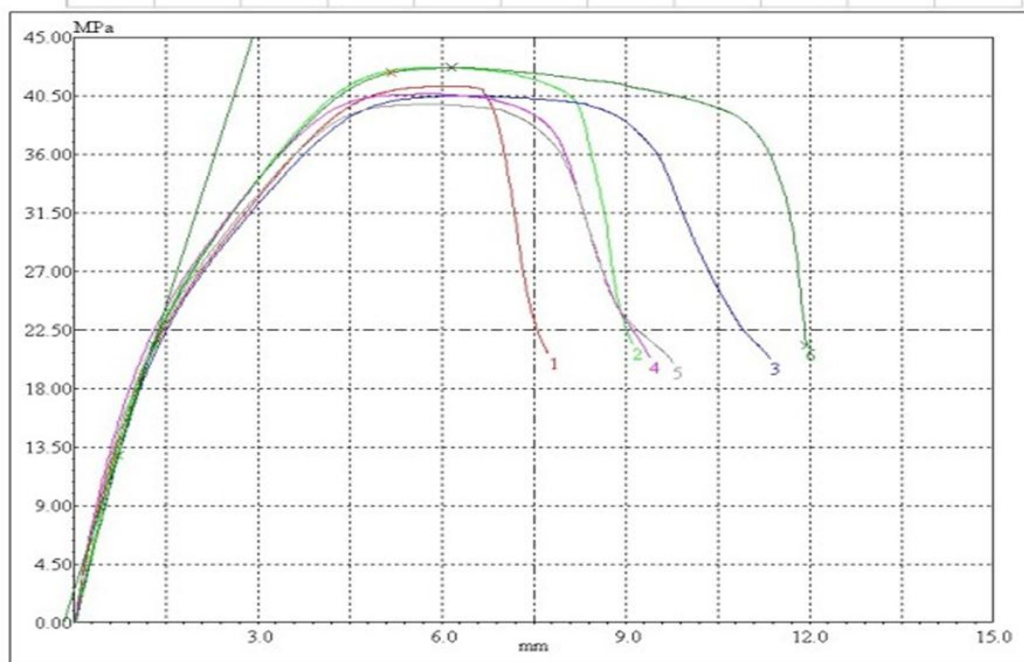


Рис 23. Типичный пример определения механических свойств смесей ГПЭВП/PERT=75/25% по кривым «напряжение-деформация»

Исследование деформационно-прочностных свойств смесей ГПЭВП + PERT, характеризуемых модулем упругости при изгибе $E_{и}$ и растяжении $E_{р}$, напряжением текучести $\sigma_{т}$ продемонстрировало значительное упрочнение матрицы (рис. 23, табл. 19 – состав ГПЭВП/PERT = 75/25%). В частности, для состава ГПЭВП/PERT=75/25% модуль упругости $E_{р}$ выше на 42 %, предел текучести $\sigma_{тек}$ – на ~100%. Это обстоятельство указывает на хорошую технологическую совместимость в смесях ГПЭВП + PERT и закладывает перспективный потенциал для дальнейшей модификации, связанной, особенно, с применением специальных добавок, ослабляющих матрицу с целью придания полиэтиленам трубных марок специфических свойств, необходимых при эксплуатации в сложных климатических условиях.

Были исследованы и термические свойства смесей ГПЭВП+PERT методом ТГА (рис. 24 а, б, в). Из данных ТГА следует, что наиболее высокой термостойкостью, оцениваемой температурой, равной 409,7 °С и потерей 6,88 % веса, характеризуется образец ГПЭВП/PERT= 75/25% (рис. 24а).

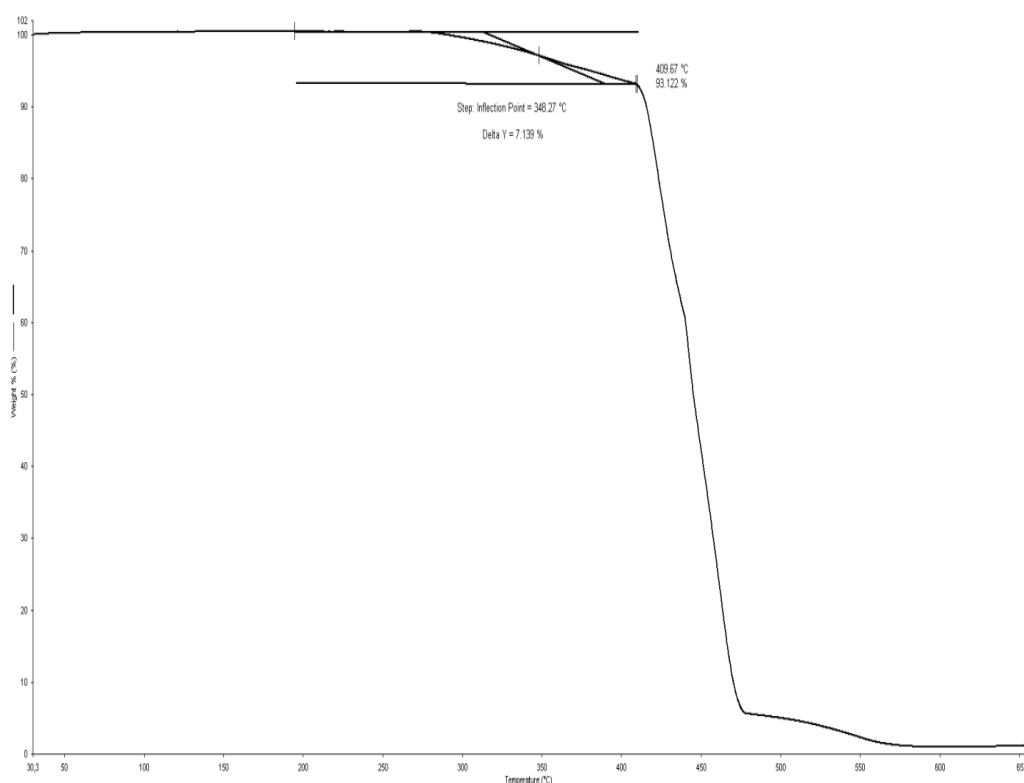


Рис.24а. ТГА смеси состава ГПЭВП/PERT= 75/25%.

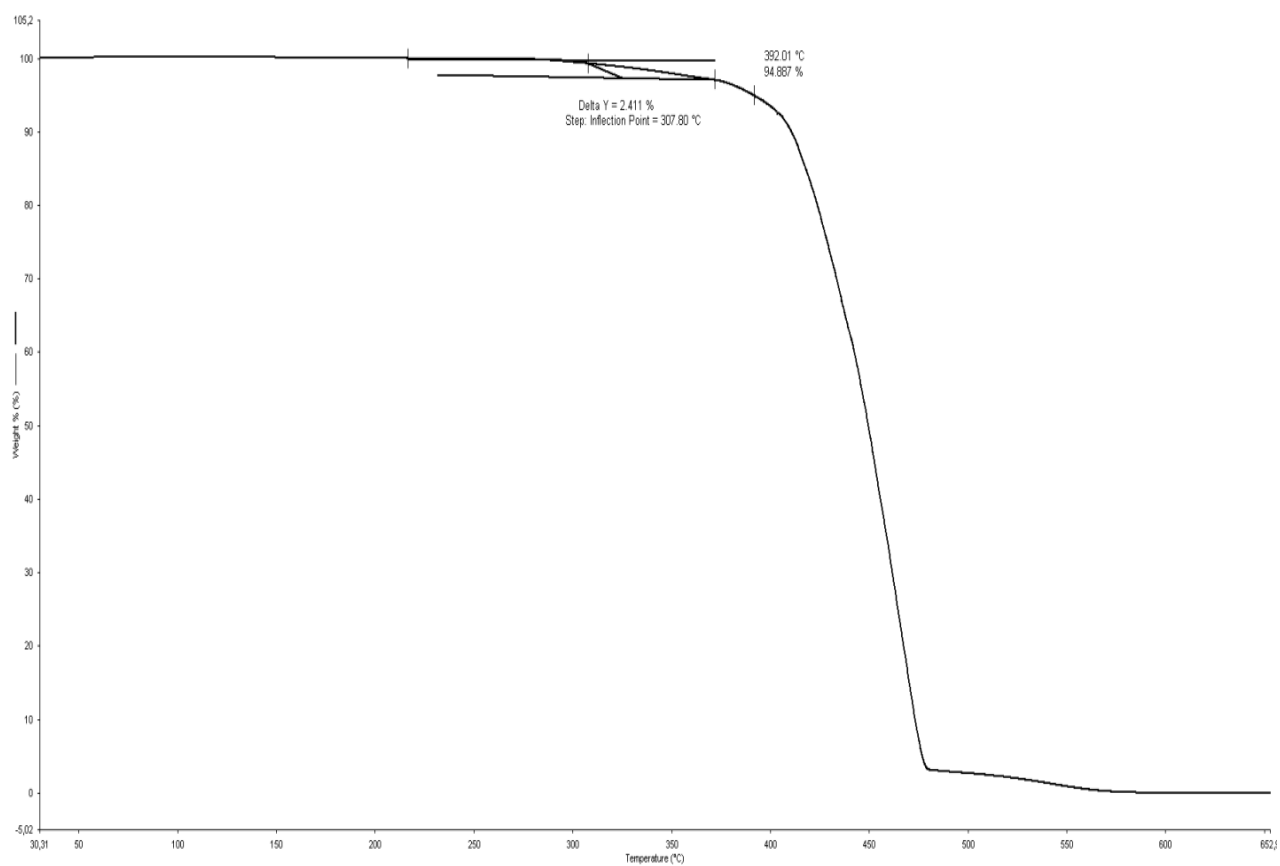


Рис.24б. ТГА смеси состава ГПЭВП/PERT= 50/50%.

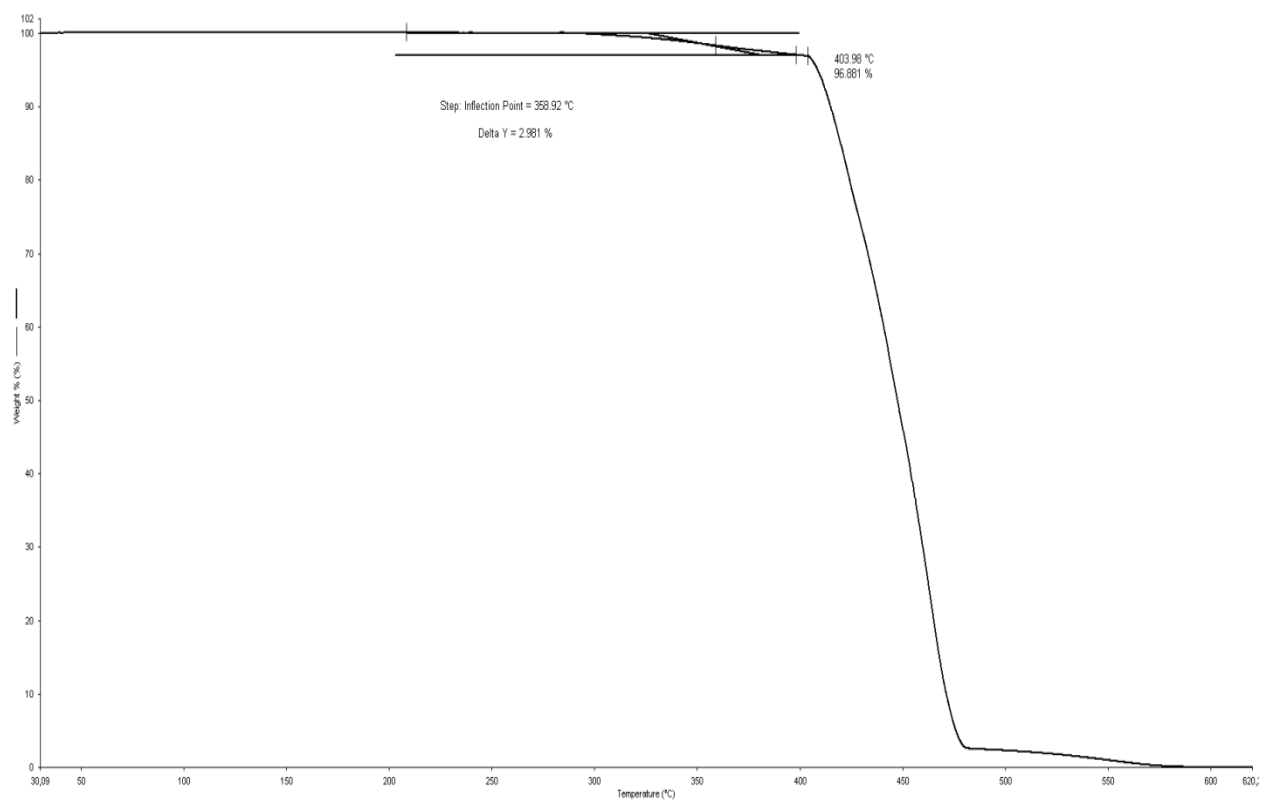


Рис. 24в. ТГА смеси состава ГПЭВП/PERT= 25/75%

Высокие механические и термические свойства смесей ГПЭВП+PERT позволяют рекомендовать их в производстве труб различного назначения. Достоинством таких материалов является сочетание высоких упругих свойств ГПЭВП с пластичностью и хорошими термическими свойствами PERT. Кроме того такие материалы более доступны (75% ГПЭВП в смеси отечественного производства!) и экономически более целесообразны [161].

3.5. Модификация полипропиленов

Полипропилен (ПП) - один из крупнотоннажных термопластов, занимающий ведущие позиции на мировом рынке полимерных материалов, как по объемам производства, так и по спектру применения в различных отраслях экономики. Постоянно повышающийся спрос на использование ПП в авиа, и автомобилестроении, строительной индустрии, электротехнике и электронике, производстве различной тары и упаковок, труб различного назначения и др. отраслях экономики требует улучшения комплекса эксплуатационных свойств. Опережающий рост производства и расширение сферы применения конструкционных термопластов, в том числе и на основе ПП, сопровождается развитием рынка модифицированных полимеров. В настоящее время успешно реализуется направленная модификация ПП трубных марок, основанная на механизмах химического, физического и физико-химического взаимодействия модификаторов с матричным полимером во многих случаях кардинально меняя соотношение «структура – свойства». Такое вмешательство в соотношении «структура – свойства» направлено на достижение повышенных эксплуатационных свойств в ПКМ на основе ПП. Существует ряд физических и химических методов модификации ПП, удачно реализованных в промышленной технологии: модификация нанодисперсными материалами; аппретирование мономерами, усиливающими адгезию между полимером и ингредиентом; при помощи полимерных модификаторов (polymeric coupling agents); регулирование молекулярной массы через реологические добавки – органические пероксидные соединения ОП и др. [162].

С другой стороны, эффективное применение различных ингредиентов для придания ПКМ специфических свойств требует соответствующей подготовки матрицы полимера к «приему» добавок. Из разнообразия направлений решения этого вопроса в промышленной технологии, особенно привлекательным является создание перспективной регулируемой матрицы при помощи органических пероксидов. Они эффективны, доступны, недороги, а совмещение с матрицей ПП возможно на одной из стадии цикла производства, модификации или при переработке в конкретное изделие.

В связи с этим, матрица полипропиленов с регулируемой (контролируемой) реологией может служить основой для дальнейшей более глубокой модификации с целью упрочнения, повышения огнестойкости, термических характеристик, криогенных свойств и др., т.е. придания требуемых специфических свойств, необходимых для эксплуатации труб из них в сложных условиях [163].

3.5.1. Химическая модификация ПП как механизм регулирования реологических свойств

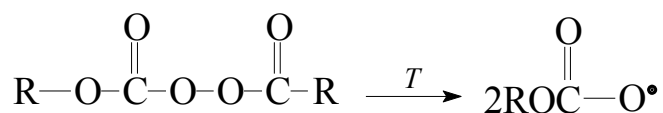
Реологические свойства термопластов являются характеристикой технологичности термопласта и индикатором потенциальных возможностей матрицы для последующей модификации. В этом отношении матрицы полипропиленов с контролируемой реологией являются удобным объектом, поскольку позволяют варьировать реологические свойства в широких пределах. Последнее обстоятельство позволяет конкретизировать метод модификации и достижение требуемых свойств.

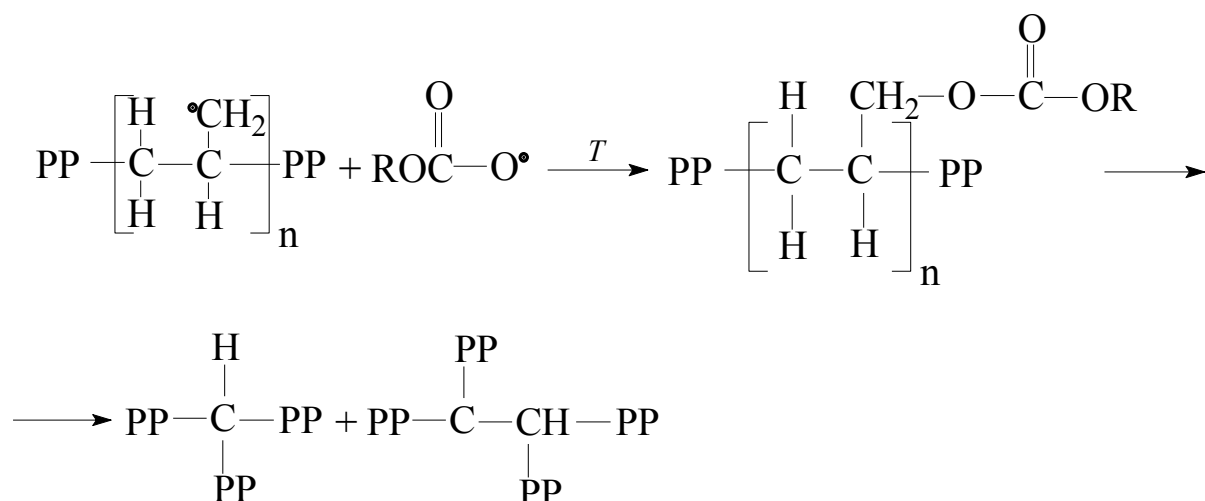
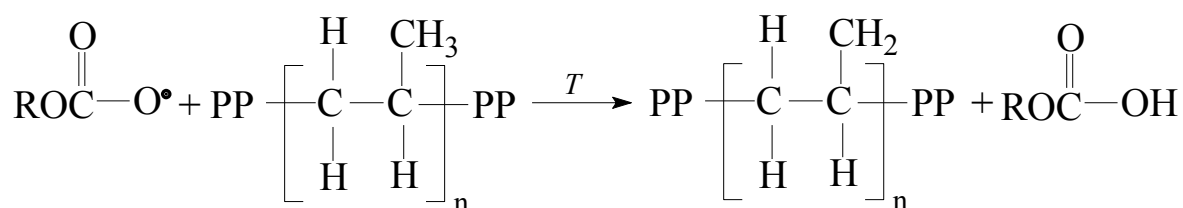
Регулирование реологии ПП органическими пероксидами разветвляющего механизма действия.

Полипропилен является одним из оптимальных термопластов, сочетающих высокий уровень физико-химических свойств с хорошими технологическими и экономическими характеристиками. Однако в ряде случаев, таких как производство профильно - погонажных экструзионных изделий (трубы,

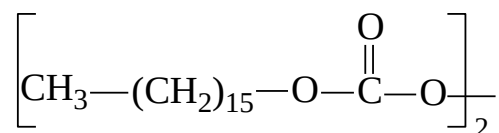
листы, толстостенные пленки и др.), низкие значения упругости и прочности расплава значительно затрудняют переработку ПП на высокоскоростном оборудовании и ухудшают качество изделий. Кроме того во многих случаях требуется значительное изменение соотношения «структура – свойства» через реологические свойства и последующую стадию модификации [162]. Это проблемы, в основном, реологического характера, которые решаются химической модификацией ПП.

В настоящее время считается, что реология ПП хорошо изучена. Гомо- (ГПП) и блоксополимеры (БСП) ПП, получаемые на катализаторах Циглера-Натта представляют собой смесь фракций с различными молекулярными массами. Большинство макромолекул имеют ММ выше критического значения для конденсированного состояния ($MM \geq 1,5 \cdot 10^4$), а начальная сдвиговая вязкость расплава определяется выражением $(MM)^{3,4}$. Большие макромолекулы в ММР обеспечивают широкий диапазон значений ПТР [164]. В условиях высокотемпературной переработки, когда расплав подвергается сдвиговой деформации, в результате механохимической деструкции и др. факторов, понижающих вязкость, происходит понижение упругости и прочности расплава. Последние факторы нарушают стабильность режима переработки, понижают производительность оборудования и качество изделий. Вышеперечисленные проблемы характерны для ГПП. Проблема решается при помощи ингредиентов, способствующих длинноцепочечному разветвлению с участием фракций ПП с различной ММ. В результате происходит рост ММ и изменение реологических свойств ПП. В качестве таких модификаторов используют органические пероксидные соединения ОП как пероксидикарбонаты, выполняющие роль разветвляющего агента. Механизм такой химической модификации включает стадии образования активных радикалов модификатора и ПП с последующим длинноцепочечным разветвлением макромолекул:





В этом отношении достаточно эффективным является органический пероксид – дицетилпероксидикарбонат Перкадокс 24L фирмы «АКЗО НОБЕЛЬ»:



На рис. 25 представлены результаты влияния ОП на реологические свойства ПП. Анализ данных рис. 25 показывает значительное снижение значений ПТР, что соответствует повышению вязкости расплава ГПП. Можно предположить, что экструзионный ГПП с высокой вязкостью расплава и, как правило, с более высоким значением ММР модифицируются хорошо при помощи ОП из-за большего содержания лабильных низкомолекулярных фракций, которые легче атакуются пероксидными радикалами $\text{ROO}^\bullet$.

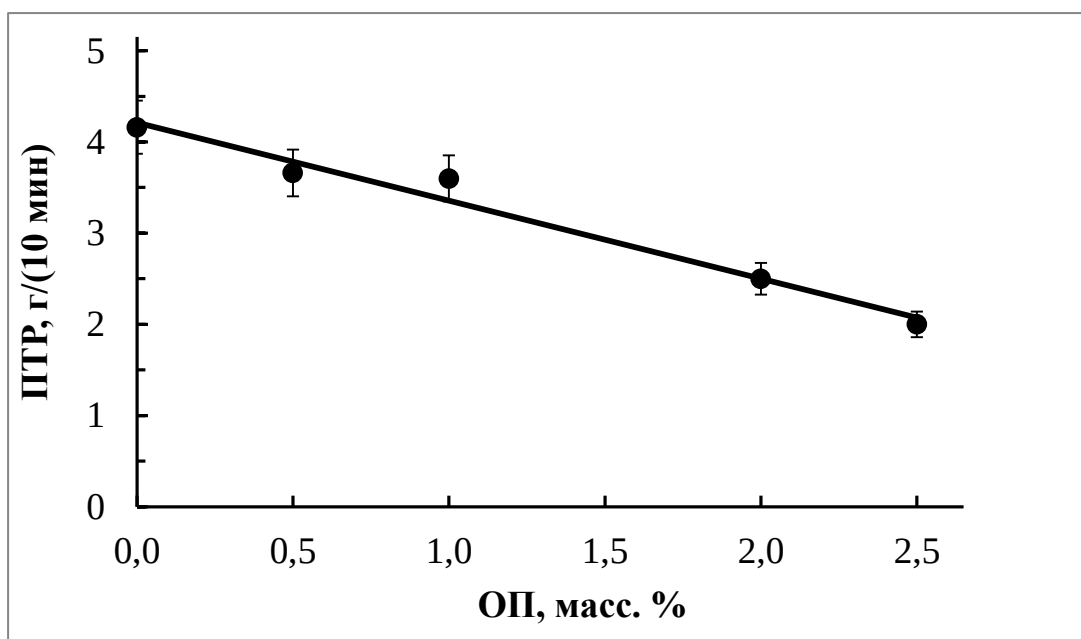


Рис. 25. Зависимость ПТР ГПП от содержания ОП

Важным эффектом результата модификации ГПП при помощи ОП (2- 3 % масс.) является упрочнение матрицы в расплаве и конденсированном состоянии за счет разветвления макромолекул - факторов, способствующих дальнейшей модификации.

3.5.2. Свойства ППКР, модифицированных нанодисперсными материалами неорганической природы

Полимерные композиционные материалы на основе ПП, содержащие неорганические дисперсные наполнители - модификаторы, такие как мел, тальк, каолин, шунгит, волластонит и др. широко применяются для производства изделий технического, в том числе различных труб, и бытового назначения. Во - многом, это связано с тем, что наполнители - модификаторы позволяют регулировать основные эксплуатационные и технологические свойства в необходимых пределах, и обеспечивают более высокий уровень технико-экономических характеристик и экологической безопасности [165]. Полипропилены, модифицированные неорганическими дисперсными добавками, обладают более высокими значениями модуля упругости, сопротивлению ползучести, формруемости, термических и огнестойких свойств и пони-

женной усадкой при формовании и себестоимостью изделий. Дисперсно - наполненные ПП представляют собой гетерофазные коллоидные системы, свойства которых определяются природой полимера, модификатора и характером их взаимодействия на границе раздела фаз. Предварительная химическая модификация матрицы ПП различными поверхностно-активными веществами, прививкой ненасыщенных виниловых соединений (например, малеинового ангидрида) позволяет введение повышенных концентраций наполнителей – модификаторов. Это обеспечивает более стабильный режим переработки из расплава, изделия лучшего качества и его удешевления.

Выполненный в рамках данной работы анализ литературы, посвященной вышеприведенным положениям, показал, что такой эффективный механизм регулирования свойств матрицы ПП при помощи органических пероксидов с целью последующей модификации дисперсными добавками недостаточно изучен и освоен [163-165]. Между тем, органические пероксиды в силу универсального воздействия на матрицу термопласта через молекулярные, и, как следствие этого, реологические свойства, представляют собой привлекательный механизм подготовки матрицы термопласта для дальнейшей направленной модификации. В связи с этим в работе была изучена возможность получения НКПМ на основе гомополипропиленов контролируемой реологии ГППКР. В качестве дисперсных наполнителей-модификаторов исследованы УДС (Fe/FeO), свойства которых приведены в табл. 15.

3.5.3. Некоторые свойства НКПМ ГПП+УДС.

Ускоренное развитие техники, технологий, расширение сферы применения ПП требует комплексного подхода при подборе полимерных материалов для изготовления конкретных изделий. Часто требуется направленное изменение ряда специфических свойств, не присущих существующим ПКМ. Экономически и технологически оправданным путем решения проблемы является модификация крупнотоннажных промышленных полимеров небольшими добавками. Реализация такого подхода при изготовлении экструзион-

ных изделий как трубы и др. связана с решением дилеммы «цена – новое качество». Как правило, такие изделия предъявляют к ПКМ на основе ПП требование сочетания доступности, жесткости, механической прочности и стойкости к низким температурам. Из полипропиленового ряда наиболее полно этим требованиям отвечают стат - и блоксополимеры пропилена с этиленом. В тоже время ГПП обладают достаточной жесткостью (высокий уровень модуля упругости), хорошими значениями напряжений текучести и разрушения. В ценовом отношении они примерно в 1,5 раза дешевле БСП. Однако низкие ударная прочность и стойкость к минусовым температурам значительно ограничивают сферу их применения, в том числе и производстве труб различного назначения. В связи с этим устранение вышеприведенных недостатков гомополипропиленов является одним из эффективных и экономически выгодных вариантов решения приведенной выше дилеммы. Следует отметить, что число научно-прикладных работ, посвященных криогенным свойствам ПКМ на основе ПП, ограничено, и специалисту довольно сложно получить необходимую информацию. Еще сложнее определить направление и техническое решение проблемы разработки требуемого ПКМ и получения на его основе изделий нужного качества. Объясняется это проблемами полимерного материаловедения и технологического характера. В связи с этим модификация таких крупнотоннажных промышленных полимеров как ПП, малыми добавками с целью придания повышенных или новых свойств является актуальной.

В этом направлении значительный интерес представляет возможность суммирования эффектов, достигаемых при введении в матрицу ПП агентов, контролирующих вязкостные и прочностные свойства в сочетании с модификаторами – ультрадисперсными средами УДС – Fe/FeO с частицами нанодиапазона, зарекомендовавшими себя как высокоэффективный стабилизатор-модификатор структуры и свойств различных классов термопластов [97-101, 108-121]. Ожидалось, что в ППКР, усиленных ОП разветвляющего характера

(в какой-то мере аналоги PERT), в сочетании с перестройкой структуры и упрочнением аморфной фазы при помощи УДС, можно достичь значительного усиливающего эффекта, включая и минусовые температуры [116, 163] (табл. 20).

Таблица 20

Некоторые свойства композиций НКПМ ГПП + УДС

№№ пп.	Композиция	ПТР, г/(10 мин)	A_p , кДж/м ²
1	ГПП	12,0	2,4
2	ГПП + 0,025 %УДС	12,6	2,3
3	ГПП + 0,05 %УДС	13,1	2,5
4	ГПП + 0,10 %УДС	7,9	4,4
5	ГПП + 0,15 %УДС	9,0	4,0
6	ГПП + 0,25 %УДС	11,7	3,1
7	ГПП + 0,50 %УДС	12,2	2,4

Примечание: ударная вязкость A_p определена на образцах с надрезом по методике Шарпи.

Из данных табл. 20 следует, что реологические (ПТР) и механические (A_p) свойства носят антибатный экстремальный характер зависимости от содержания УДС. В НКПМ ГПП+0,1%; ГПП+0,15% УДС значение A_p , как интегральная механическая характеристика, повышается 2 раза, что указывает на упрочнение матрицы. Эти эффекты определяются варьированием плотности флуктуационной сетки молекулярных зацеплений и изменением функциональности узлов зацеплений, образуемых наночастицами УДС и ОП с фрагментами макромолекул, а также уменьшением толщины межкристаллитных прослоек и повышением доли межфазных областей [163].

3.5.4. Криогенные свойства НКПМ ГПП+УДС

Исходя из факта упрочнения матрицы НКПМ ГПП+УДС, было интересно и важно, с прикладной точки зрения, изучение криогенных свойств таких композиций (рис. 26). Известно, что гомополипропилены имеют низкую морозостойкость: температура хрупкости (морозостойкости) последних колеблется от -5°C до -15°C [17]. Морозостойкость ГПП можно повысить вве-

дением в макромолекулу изотактического полипропилена звеньев этилена (например, при сополимеризации пропилен с этиленом: см. свойства МПП, табл. 11). Однако более доступным и менее затратным путем повышения морозостойкости ГПП является создание ППКР с последующей модификацией активными нанодисперсными материалами. В связи с этим в работе были разработаны и исследованы криогенные свойства НКПМ ГПП+УДС [163,166]. В частности, на рис. 26 представлена зависимость ударной вязкости A_p как интегральной механической прочностной характеристики, от содержания в НКПМ УДС.

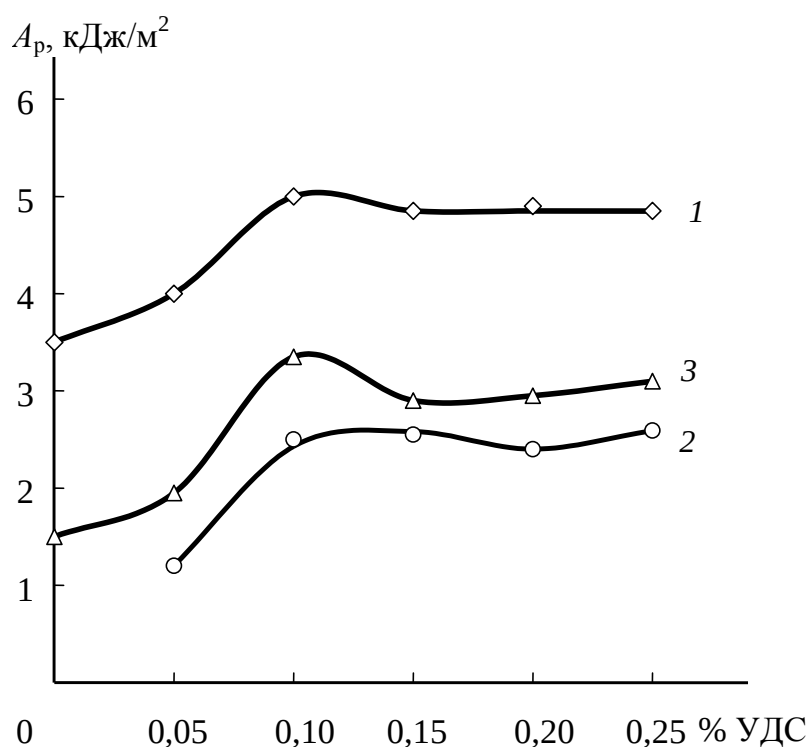


Рис.26а. зависимость ударной вязкости A_p от содержания УДС:

1 - ГПП +УДС (23 °С); 2 – Г ПП + УДС (-20 °С);

3 – ГПП + УДС + 0,07 % ОП (-20 °С)

Анализ данных рис. 26а показывает значительное улучшение криогенных свойств НКПМ ГПП+ОП+УДС при содержании УДС ~ 0,1- 0,15 %. Значимость полученных результатов для НКПМ ГПП+ОП+УДС подтверждается тем, что для ГПП, как правило, определение температуры хрупкости, а значит, и A_p , возможно не ниже - 10 °С. Исследование зависимости A_p от температуры (рис.26б) показало понижение рабочей температуры до ~ - 50°С.

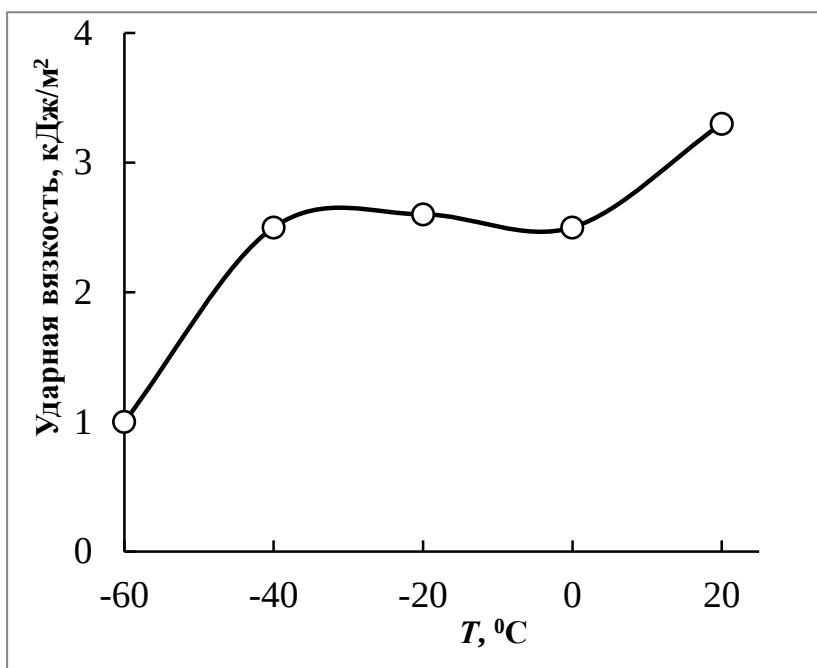


Рис.266. Температурная зависимость ударной вязкости с надрезом A_p НКПМ: ГПП + 2,0 % ОП + 0,1 % УДС (для МПП, табл. 11, $A_p=7,0$ кДж/м²)

Полученные результаты указывают на значительное усиление матрицы в НКПМ ГПП+ОП+УДС и существенное понижение минусовой рабочей температуры [166].

3.5.5. Разработка самозатухающих НКПМ на основе ГПП

Производство и потребление ПП имеет устойчивую тенденцию роста во всех отраслях экономике мире. В связи с низкой огнестойкостью ПП интерес исследователей, технологов и производителей к созданию огнестойких ПП растет с каждым годом. На рынке ПП - в имеется немало ПКМ на основе ПП с пониженной горючестью. Вместе с тем, предложения самозатухающих ПКМ на основе ПП ограничены. Основная проблема заключается в решении противоречивой дилеммы: как сохранить исходный комплекс свойств базовой марки ПП и придать ему самозатухающие свойства. Проблему можно решить, если эффективно воспользоваться значительным нерелизванным потенциалом матрицы ПП. Необходимо сначала создать усиленную матрицу, а затем ввести требуемую концентрацию антипирена до до-

стижения порога самозатухания. Для этого можно воспользоваться модифицирующими эффектами ОП и УДС. Представляется, что в результате активного воздействия ОП на матрицу полимера формируется еще один перспективный фактор – повышается «емкость» матрицы термопласта с точки зрения «приема» повышенных концентраций конденсированных ингредиентов. Фактор ОП можно усилить при помощи УДС. Открывающийся потенциал можно использовать для создания самозатухающих НКПМ на основе ПП. При этом важно отметить, что новый уровень свойств матрицы ПП в НКПМ позволяет создание новых материалов с физико-химическими свойствами не ниже для исходной базовой марки и с повышенной огнестойкостью, где в качестве антипиренов (АП) используются полифосфаты, оксиды и гидроксиды алюминия и магния, УНТ, УДС, модифицированные слоистые силикаты, т.е. АП с высоким уровнем экологической безопасности, но, как правило, значительно понижающими исходный комплекс свойств ниже нормативных.

Таблица 21

Физико-механические свойства и огнестойкость ПКМ и ГПП

№№ п/п	Состав композиций	σ_t , МПА		ε_t , %	$A_p^{2)}$, Дж/м ²		V_g , мм/мин	КИ ³⁾ , %
		Норм.	факт.		Норм.	Факт.		
1.	ГПП исходный	32	32	7	22	23	44	17,6
2.	ГПП+0,04% ОП	-	33	7	-	23	41	17,5
3.	ГПП+0,04 % ОП+ + 35% ПФА ¹⁾	-	31	5	-	19	ПВ – О образец гаснет	-
4.	ГПП+0,04%ОП+ +0,05%УДС+ +25% ПФА	-	35	6	-	26	ПВ – О образец гаснет	-

1)ПФА – антипирен на основе полифосфата аммония; 2) A_p измерена по методу Изода с надрезом; 3)ГОСТ 28157.

Ниже приводится типичный вариант реализации вышеизложенного подхода к разработке самозатухающих композиций на основе гомополипропиленов ГПП экструзионных марок [167]. Исследованы композиты ГПП на

основе базовых марок с высокой ММ и широким ММР. Образцы композитов содержали помимо агента, контролирующего реологию ОП, термостабилизаторы, антиоксиданты, технологические добавки, антипирен-полифосфат аммония и нанодисперсный модификатор-УДС. Предварительно смеси тщательно перемешивались в сухих смесителях с последующей экструзией и грануляцией в 2-хшнековом экструдере.

Результаты исследования физико-химических свойств: ПТР, предела текучести σ_T , ударной вязкости A_p , относительного удлинения при разрыве ϵ_p , скорости горения V_T и кислородного индекса КИ НКПМ ГПП приведены в табл. 21.

Данные табл. 21 показывают, что введение 35 % антипирена на основе полифосфата аммония в ППКР ГПП+ОП практически нивелирует свойства ПП до уровня ниже исходного полимера. Усиление матрицы при помощи УДС позволяет создание самозатухающего НКПМ при более низких концентрациях антипирена со свойствами, превышающими нормативный уровень. Это говорит об эффективности и технологичности предлагаемого приема достижения конкретного специфического свойства - самозатухания НКПМ на основе ГПП.

3.6. Некоторые особенности структурно-химической модификации НКПМ на основе ГППКР

Одной из основных целей настоящей работы является упрочнение матричного ПП до такого уровня физико-химических свойств, который позволяет дальнейшую модификацию, разноплановыми ингредиентами с целью придания специфических свойств. При этом важно, чтобы матричный ПП сохранял нормативные показатели с учетом влияния модификатора на свойства ПП. Последнее требование обеспечивается природой агента регулирующего реологию ОП - органического пероксида, механизм влияния, которых на ПП известен: ОП повышает прочность матрицы за счет разветвления (структурирования) макромолекул. Из набора приемов модификации матрицы термо-

пластов можно выделить модификацию широкого комплекса физико-химических свойств ПО при помощи УДС наночастиц смеси Fe/FeO, генерируемой при термораспаде соответствующих органических солей металлов [97-101, 108-121]. В этих работах показано, что УДС (средний размер наночастиц 70-120 нм) обладают уникальными свойствами:

- высокой удельной поверхностью и луковичной структурой частиц;
- повышенными хемосорбционными свойствами по отношению к кислороду, т.е. эффективный антиоксидант;
- способностью к самогенерации в матрице полимера при повышенных температурах;
- высоким уровнем дефектности и неравновесности кристаллической структуры;
- переменчивостью магнитных свойств (коэрцитивных сил), причем в матрице термопласта;
- изменением среднего размера и удельной поверхности частиц при повышении температуры;
- регенеративностью уникальных свойств УДС в расплаве термопласта.

Совместное действие вышеприведенных факторов, особенно в условиях их трансформации в расплаве термопласта, способно кардинально и направленно изменять свойства термопластов по двум направлениям:

- а) акцептирование кислорода при термоокислительных процессах, с последующей регенерацией;
- б) глубокая перестройка структуры в аморфно-кристаллических термопластах.

Результаты выполненных исследований свойств полипропиленов, содержащих УДС идентичны с теми, что были получены для ПКМ ПЭВП + УДС [119]. Это обстоятельство, а также близость структур ГПЭВП и ГПП позволяет сделать ряд выводов. Исходным пунктом наблюдаемых структурных изменений является повышение плотности кластерной сетки макромоле-

кулярных зацеплений в расплаве ГПП и вязкости всей системы, а также ориентационная кристаллизация при переработке из расплава из-за повышенных напряжений сдвига. Следствием таких изменений является усреднение дисперсии кристаллитов, природы и толщины аморфных прослоек между кристаллитами, изменение конформационных состояний последних. Важным является и эффект повышения функциональности узлов зацепления в аморфных областях, видимо, за счет ферромагнитных свойств УДС, и повышение концентрации проходных цепей, ответственных за усиление каркаса в конденсированном состоянии.

Очевидно, что аддитивное, по крайней мере, действие усиливающих факторов за счет структурирования матрицы ПП при помощи ОП и глубокое изменение структурно-химических свойств при помощи УДС определяют изменение свойств матричного ПП. Происходящие изменения можно представить следующей схемой трансформации в некристаллических областях ПП (рис. 27):

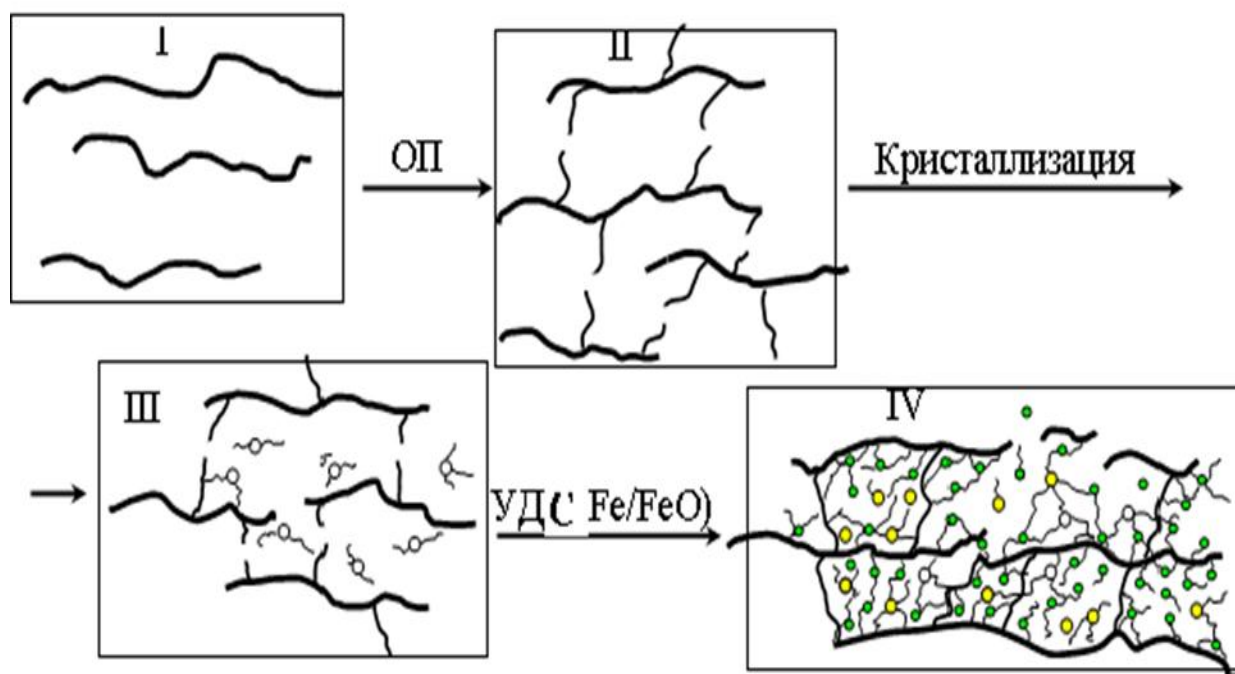


Рис.27. Схема формирования структуры НКПМ на основе ГППКР+УДС.
 – исходный ГПП (расплав); II – ГППКР (расплав); III – конденсированный ГППКР; IV – НКПМ на основе ГППКР+УДС

- I. Ориентация макромолекул ГПП в расплаве под действием сдвиговых деформаций;
- II. Формирование разветвленной структуры при взаимодействии макромолекул ГПП с ОП разветвляющего механизма действия в расплаве - образование ГППКР;
- III. Кристаллизация ГППКР;
- IV. Кристаллизация ГППКР в присутствии УДС, играющих одновременно роль искусственных зародышеобразователей и агента, повышающего плотность кластерной сетки молекулярных зацеплений за счет повышения функциональности узлов зацеплений.

Анализ схемы, приведенной на рис. 27, показывает возможность сочетания ряда усиливающих факторов матричного ПП, в основном, за счет потенциала некристаллических областей, а именно:

- упрочнение матрицы за счет повышения ММ в результате разветвления и образования сильных поперечных когезионных связей между макромолекулами за счет ОП;
- формирование густой кластерной сетки межмолекулярных зацеплений за счет повышения плотности энергии когезии, обусловленной ван-дер-ваальсовыми (короткодействующими) силами либо магнитным взаимодействием УДС с матрицей ПП, причем формирование такой кластерной сетки преимущественно происходит в областях, ограниченных контуром сшитых структур за счет повышения функциональности кластеров, т.е. новых узлов зацеплений;
- в результате отторжения твердых частиц УДС и их «выброса» из кристаллических структур происходит их накопление в аморфной фазе, и как следствие этого – повышение плотности кластерной сетки зацеплений, что влечет увеличение доли межфазных областей в межкристаллитных слоях;
- очевидно, важным результатом структурных трансформаций, происхо-

дящих в аморфных областях, является преобладающее превышение механизма пластического разрушения над хрупким разрушением соответственно и упрочнение матрицы.

Одновременная реализация усиливающих эффектов вышеприведенных факторов приводит к значительному упрочнению матрицы ПП в результате формирования морфологии с уменьшенными и усредненными размерами кристаллических структур и трансформации аморфных образований.

Эффективность вышеприведенной схемы модификации демонстрирует возможность придания ППКР криогенных свойств при помощи УДС.

3.7. Свойства многофункциональных НКПМ на основе ПЭВП

Полиолефины, в силу оптимального сочетания комплекса физико-химических, технологических и эксплуатационных свойств, занимают ведущее место по темпам и объемам производства из всего спектра термопластичных полимерных материалов. Ускоряющийся технический прогресс ставит новые проблемы перед полимерным материаловедением. Решение перманентно возникающих вопросов современной техники и технологии возможно при создании прогрессивных полимерных композиционных материалов с новым уровнем и спектром свойств [115-121]. В то же время, можно утверждать, что создание новых классов полимерных материалов с использованием устоявшихся классических приемов модификации полимерных матриц традиционными методами и, в частности, дисперсными наполнителями-модификаторами с микро - и макроразмерными частицами, в определенной степени, исчерпало себя в плане перехода на новый уровень эксплуатационных характеристик [10, 168].

Полиэтилен высокой плотности ПЭВП (низкого давления), является одним из основных термопластов для изготовления трубопроводов различного назначения и в этом качестве занимает доминирующее место по разнообразию получаемых на его основе модифицированных ПКМ. Однако уровень

и спектр физико-химических свойств существующих трубных марок ПЭВП отечественного и зарубежного производства в плане новых требований с целью расширения сферы применения диктуют разработку новых композиционных материалов на основе ПЭВП. Кроме того, разработка образцов новых трубопроводных конструкций ответственного назначения, требующих расширенный спектр функциональных свойств, во многих случаях, связана с необходимостью создания новых термопластичных конструкционных материалов с мультифункциональными свойствами [169]. Эффективное решение таких проблем возможно на основе нанотехнологий при разработке композиционных материалов с модифицированной матрицей, обладающей значительно расширенным комплексом свойств по сравнению с рыночными промышленными образцами. Анализ результатов многочисленных научно-прикладных работ в этой области показывает, что эффективное применение многослойных углеродных нанотрубок МУНТ, ультрадисперсных металлических УДС и др. наночастиц, обладающих уникальным комплексом физико-химических свойств, в сочетании с другими традиционными модификаторами и добавками, позволяет создание НКПМ с мультифункциональными уникальными свойствами [116-119]. Уже сейчас можно утверждать, что это направление в полимерном материаловедении и полимерной индустрии становится ведущим по многим критериям, в том числе и по признаку «цена-качество». Становится очевидным, что новые усложненные и повышенные барьеры на пути реализации требований, предъявляемых к полимерным материалам, применяемым в различных отраслях экономики, в том числе - производстве труб различного назначения, могут быть устранены с использованием основных принципов нанотехнологий. В работах [151, 154] показано, что создание полимерных нанокомпозитов на основе полиолефинов и дисперсных металлических наночастиц происходит в результате сложного и многофакторного взаимовлияния компонентов гетерофазной системы:

1. чтобы основной объект – термопласт обладал необходимым набором

- морфологических (конфигурационных, конформационных, топологических и др.) свойств и структур, способных трансформироваться;
2. наличие термодинамически неравновесного («возмущающего») нанообъекта с гиперразвитой поверхностью, неравновесной структурой и широким набором релаксаторов;
 3. многофакторное взаимовлияние двух объектов, обуславливающее в динамике появление новых и/или сверхвысокое (для данного класса полимеров) направленное повышение проблемных эксплуатационных свойств.

В связи с этим в данной работе были исследованы НКПМ на основе различных трубных марок: PERT (ПТР = 2,2 г/10мин) и газофазный ГПЭВП (ПТР=6-9г/(10мин)) с октеновыми и гексеновыми ответвлениями соответственно. В качестве «возмущающих» нанообъектов использованы углеродные нанотрубки МУНТ, ультрадисперсные металлические частицы УДС. Для придания бактерицидных свойств НКПМ использован концентрат антимикробной добавки типа PE Antimicrobial 19050016 (AM). В качестве универсального технологического модификатора использована функционализированная полимерная процессинговая добавка Dynamar FX 5920A (ДН).

НКПМ готовились смешением компонентов в сухих смесителях барабанного типа с последующей экструзией и грануляцией в двухшнековом экструдере при 230-240 °С. Качество смешения (степень гомогенизации) в таких многокомпонентных композициях обеспечивается тем, что модификаторы и др. добавки изготовлены в виде суперконцентратов в матричных полиэтиленах с низкой вязкостью и хорошей совместимостью с разными марками полиэтиленов. Для проведения комплекса физико-химических исследований были приготовлены и исследованы образцы в соответствии со стандартами ASTM.

Основой анализа результатов исследований, приведенных в данном разделе, послужили некоторые данные, изложенные в ряде работ [161,170-

172]. НКПМ на основе PERT и ГПЭВП были сформированы путем тщательного анализа и отбора, лучших образцов из массива исследованных в рамках настоящей работы с учетом аналитических данных, изложенных в научно-прикладных работах данного направления [97-121].

Интерпретация результатов исследований ряда важнейших физико-химических и эксплуатационных свойств НКПМ на основе ГПЭВП, PERT и их смесей в рамках основных принципов нанотехнологии при модификации термопластов, приведена ниже.

3.8. Исследование комплекса физико-механических свойств НКПМ на основе ПЭВП

В работе исследованы деформационно-прочностные свойства: модуль упругости при изгибе $E_{изг.}$, растяжении $E_{раст.}$ и при пределе текучести $E_{тек.}$, напряжение текучести σ_t , относительное удлинение при пределе текучести $\epsilon_{тек.}$ нанокompозитов НКПМ ПЭВП (табл.22).

Результаты исследования деформационно-прочностных свойств, приведенные в табл. 22, показывают значительное упрочнение матриц полиэтиленов и их смесей в НКПМ. В частности, наблюдается 2-3х-кратное повышение значений модулей упругости E и предела текучести σ_t для НКПМ по сравнению с промышленными образцами ГПЭВП и PERT. Обращает на себя внимание то обстоятельство, что модифицирующему эффекту больше подвержены НКПМ ГПЭВП, чем смеси ГПЭВП/PERT. По-видимому, такая разница в поведении ГПЭВП и смеси ГПЭВП/PERT можно отнести к механизмам формирования структуры при разных длинах боковых ответвлений.

Предполагается, что полученные результаты являются следствием сочетания ряда механизмов, обусловленных различной природой наномодификаторов и особенностями их взаимодействия с матрицей ПЭВП, о чем будет сказано ниже.

**Механические свойства НКПМ на основе ГПЭВП и смесей
ГПЭВП/PERT**

№ п/ п	Составы НКПМ	Е _{изг} , МПа	Е _{раст} , МПа	Е _{тек} , МПа	ε _{тек} , %	σ _{тек} , МПа
1	ГПЭВП промышленный	420	585	-	45,9	23,0 (ТУ)
2	PERT промышленный	-	580	-	13,0	16,5
3	ГПЭВП ¹⁾ + 0,25 % МУНТ + 1 % АМ + 0,07 % ДН	722,6	1446,0	1710,0	15,5	49,8
4	ГПЭВП +0,5%МУНТ+1% АМ+0,07% ДН	781,0	1633,0	1879,3	13,5	62,8
5	ГПЭВП +1%МУНТ+1% АМ+0,07% ДН	676,0	1310,0	1658,0	39,8	54,6
6	ГПЭВП +1,5%МУНТ+1% АМ+0,07% ДН	715,5	1388,6	1613,3	36,3	53,4
7	ГПЭВП+0,5%МУНТ+0,1%УДС+ 1%АМ+0,07% ДН	808,4	1691,2	1880,0	35,9	63,2
8	ГПЭВП/PERT ²⁾ +0,25%МУНТ+1 %АМ+0,07% ДН	710,1	1496,4	1208,0	18,3	48,6
9	ГПЭВП/PERT +0,5%МУНТ+1% АМ+0,07% ДН	612,6	1230,0	1185,7	17,2	39,5
10	ГПЭВП/PERT +1%МУНТ+1%АМ+0,07% ДН	690,7	1306,0	972, 0	19,0	32,4
11	ГПЭВП/PERT +1,5%МУНТ+1% АМ+0,07%ДН	618,7	1081,0	1175,5	17,0	39,2
12	ГПЭВП/PERT+0,5%МУНТ+0,1% УДС+1% АМ+0,07%ДН	692,2	1290,0	1388,0	18,0	44,7

Примечания: 1) ГПЭВП – составы соответствующие промышленной рецептуре; 2) ГПЭВП/PERT = 75/25% масс.

3.8.1. Термические свойства и светостойкость НКПМ на основе ГПЭВП

Во многих случаях коммуникационные трубопроводы эксплуатируются в условиях интенсивного воздействия термо- и фотоокислительной деструкции. Поэтому стойкость трубных пластиков к термо- и фотоокислительной деструкции относится к важнейшим эксплуатационным характеристикам, определяющим сферы и ресурс эксплуатации. В связи с этим в рабо-

те были исследованы стойкость НКПМ на основе ГПЭВП к термоокислительной и фотоокислительной деструкции (табл. 23).

В табл. 23 представлены результаты исследования термических и светостойких свойств НКПМ на основе ГПЭВП. На уровне значений T_n термические свойства исходного ПЭВП и НКПМ нивелированы, что можно отнести к термоокислительной деструкции более низкотермостойких марок полиэтиленов, используемых в производстве суперконцентратов.

Таблица 23

Термо-и фотоокислительная стойкость НКПМ на основе ГПЭВП¹⁾

№ п/ п	Составы НКПМ на основе ГПЭВП	Температура потери массы, °С				Стойкость к ФОД, ²⁾ час.	Термостабильность раплава в среде чистого кислорода (ГОСТ Р 50838-95)
		T_n	$T_{2\%}$	$T_{5\%}$	$T_{10\%}$		
1.	ГПЭВП (ТУ)	272	290	342	384	72	36,9
2.	ГПЭВП+0,25%МУНТ+1% АМ+0,07% ДН	270	322	396	400	84	52,6
3.	ГПЭВП+0,5%МУНТ+1% АМ+0,07% ДН	275	340	402	408	72	46,5
4.	ГПЭВП+1%МУНТУ+1% АМ+0,07% ДН	272	315	374	430	96	53,1
5.	ГПЭВП+1,5%МУНТ+1% АМ+0,07% ДН	270	333	400	418	84	49,3
6.	ГПЭВП+0,5%МУНТ+0,1%УДС+0,1% АМ+0,07% ДН	282	346	410	428	108	61,2
7.	ГПЭВП+0,5%МУНТ+0,1%УДС+1%АМ+0,07% ДН+20%ПФА	278	312	366	389	93	39,4

Примечания: 1) ТГА выполнен в среде воздуха со скоростью подъема температуры 10 град/мин.; 2) ФОД – фотоокислительная деструкция.

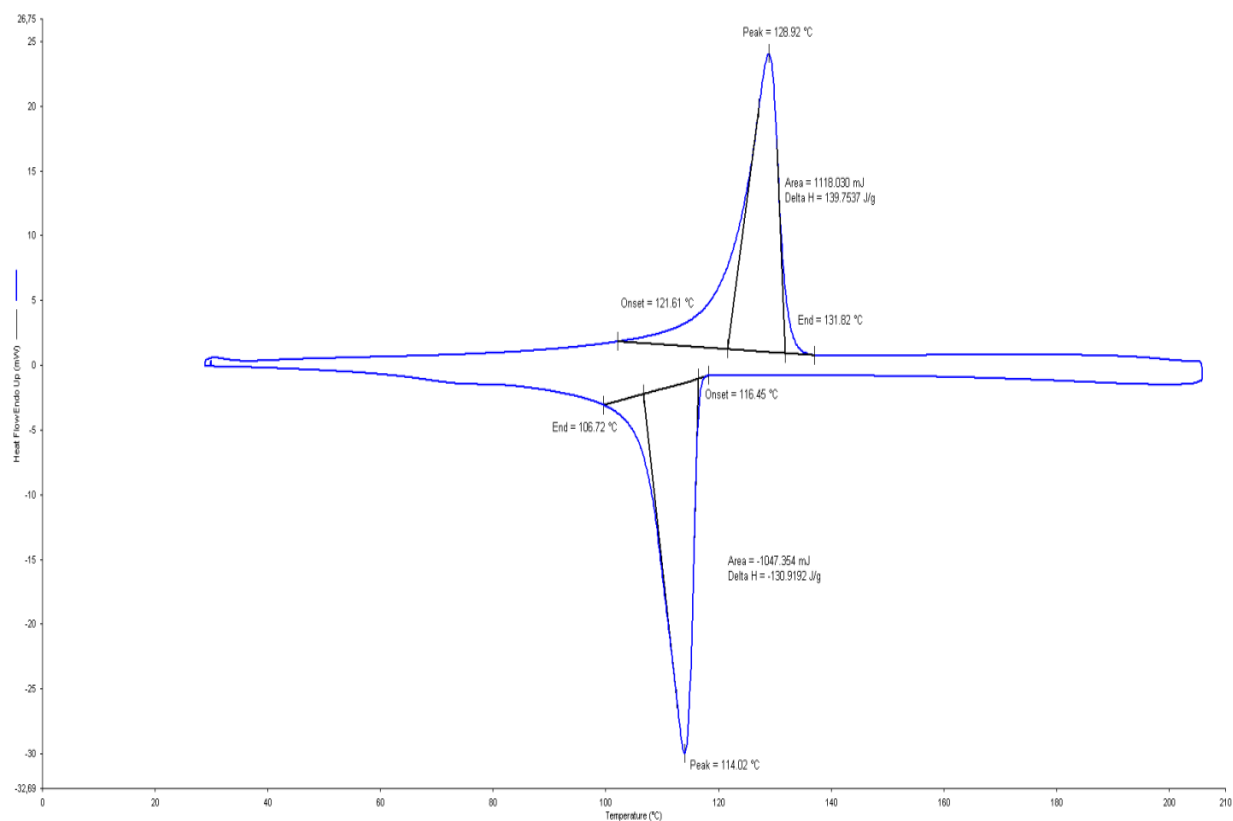
Такие марки ПЭ характеризуются низкой вязкостью и обеспечивают высокую технологичность и хорошую совместимость суперконцентратов с основной массой модифицируемого ПЭ. На уровне $T_{2\%}$ и выше до $T_{10\%}$ наблюдается значительное превышение термоокислительной стойкости НКПМ (~ 60 °С: образец №6, табл.22) по сравнению с промышленным образцом (№1, табл. 23).

Очевидно, наблюдаемый эффект можно отнести к совместному действию МУНТ и УДС, кардинально улучшающих соотношение «структура - свойства», и в частности, термическую ситуацию [173]. Также значительно повышается и стойкость НКПМ к фотоокислительной деструкции (табл.22.- фотостойкость образца №6 на 50% превышает аналогичный показатель промышленного образца №1) , очевидно, за счет экранирующих свойств УНТ и УДЧ. НКПМ на основе ГПЭВП демонстрируют также повышенную стойкость к термоокислительной деструкции в среде чистого кислорода, что указывает на повышенный ресурс эксплуатации таких материалов в жестких климатических условиях.

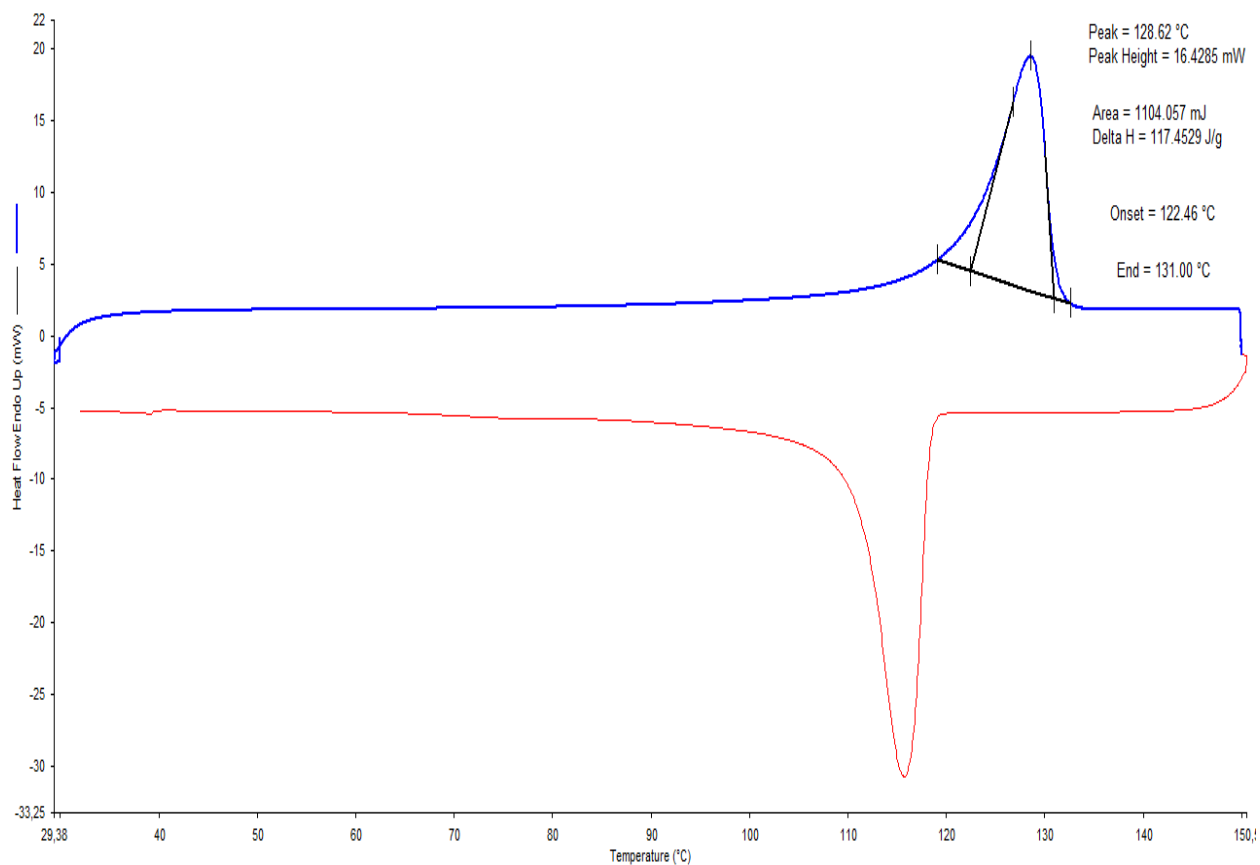
3.8.2. ДСК-анализ НКПМ на основе ГПЭВП и ГППКР

Сравнительный анализ теплофизических параметров НКПМ на основе ГПЭВП и ГППКР является важным с точки зрения изменения температуры плавления и степени кристалличности. Эти параметры во многом определяют рабочий температурный режим переработки из расплава и ряд физико-химических свойств в конденсированном состоянии. Как правило, ПЭВП и НКПМ незначительно различаются по теплофизическим параметрам, однако в присутствии модификатора, активно влияющего на структуру, НКПМ могут характеризоваться более высоким уровнем кристалличности и температуры плавления [174]. В плане задач, решаемых в данной работе, важным представляется изменение этих параметров в НКПМ. В связи с этим в работе выполнено ДСК - исследование некоторых образцов НКПМ (рис.28 а, б, в).

a.



b.



В.

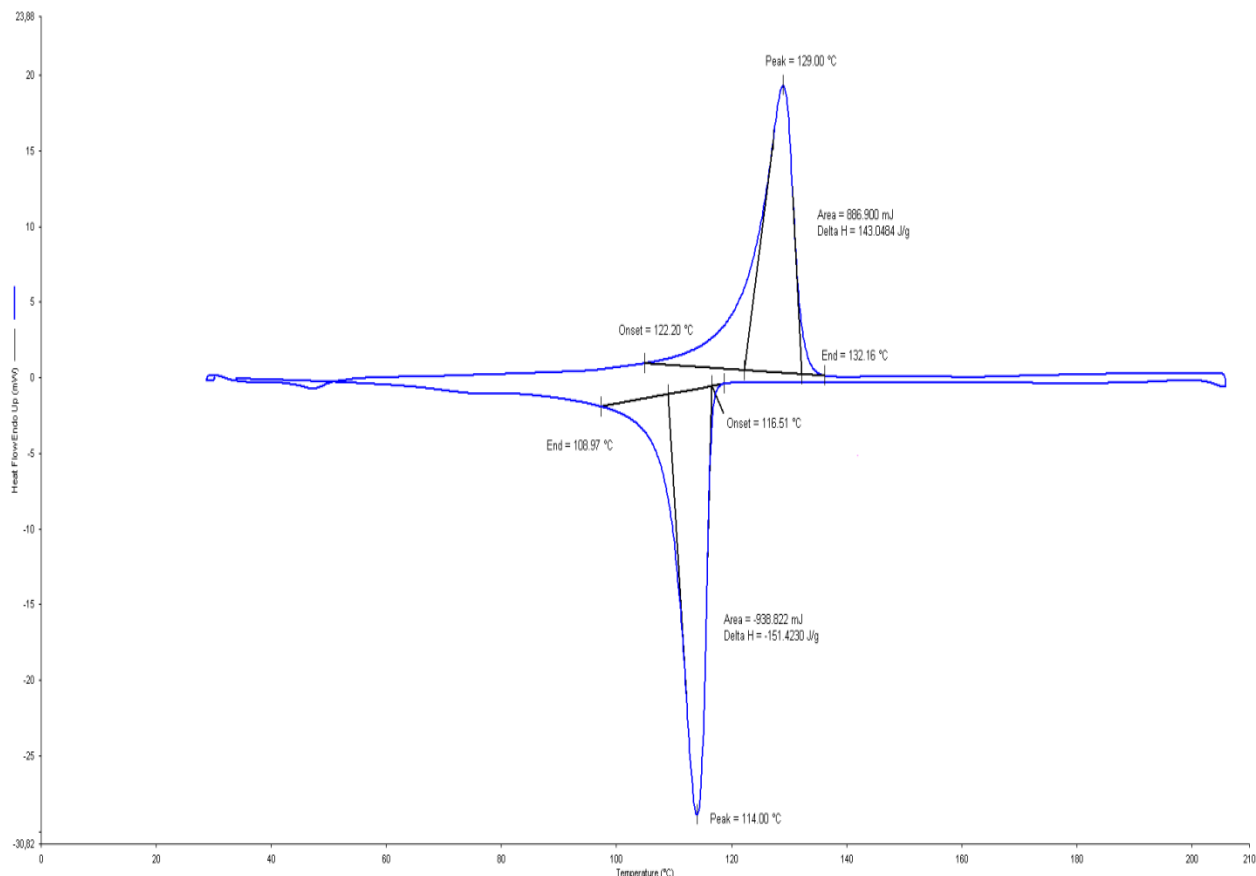


Рис.28. ДСК некоторых образцов: а – №1; б – №4; в – №6 из табл.23

Анализ данных ДСК (рис.28) показывает, что интервал плавления кристаллитов всех исследованных образцов находится в пределах $120 \div 140$ °С. Температура плавления образцов варьируется в пределах $\sim 2\text{--}3$ °С. Видимо, в НКПМ формируются схожие кристаллические структуры, хотя степень кристалличности всех образцов, оцениваемая по значениям энтальпии плавления ΔH , значительно различаются, что позволяет говорить о значительных расхождениях кристалличности образцов. Так, степень кристалличности НКПМ, рассчитанная по методике, приведенной в [175,176], составляла: образцы из табл.22 № 1-47%; № 4-40%; № 6-49%.

В рамках задач, решаемых в данной работе, были выполнены ДСК-исследования ряда образцов НКПМ на основе ГППКР при температурах до -30 °С. Результаты этих исследований, оцениваемые по теплофизическим па-

раметрам, практически совпадают с теми, что получены при плюсовых температурах, что указывает на стабильность этих параметров и при экспонировании образцов НКПМ ГПП при минусовых температурах. Последнее обстоятельство косвенно указывает на работоспособность НКПМ на основе ГППКР и при криогенных температурах.

3.8.3. Бактерицидные свойства НКПМ

ПЭВП как промышленный крупнотоннажный термопласт, применяется во всех сферах экономики в силу хорошего сочетания триады свойств: доступность (экономическая целесообразность; высокая технологичность (возможность переработки всеми высокопроизводительными методами); свойства (универсальный комплекс физико-химических свойств). Однако для широкого применения в сельскохозяйственной и пищевой промышленности, здравоохранении и ряде др. отраслей, необходимы ПКМ на основе трубных марок ПЭВП, обладающие бактерицидными свойствами. В связи с этим поиск технологических решений, направленных на придание полиолефинам, и в частности ПЭВП, новых специфических свойств (адгезионных, бактерицидных, и др.) – является актуальной задачей. Ассортимент ПЭВП с бактерицидными свойствами в РФ крайне узок, что значительно снижает потенциал производителей труб различного назначения. Кроме того часто трубы эксплуатируются в условиях повышенной влажности, комфортных для развития и размножения микроорганизмов от деятельности которых трубы ускоренно выходят из строя, иногда приводя к значительным негативным последствиям [177-181]. В связи с этим антимикробные добавки, используемые для снижения количества микроорганизмов в матрице полимерного материала (изделия) и на его поверхности, соответственно, защищают от нежелательных, а порой и от значительных разрушительных последствий. Сложность защиты труб от деятельности микроорганизмов заключается в том, что их рост чаще не заметен, т.е. без заметных внешних проявлений, а в других случаях, раз-

множение микробов приводит к появлению неприятного запаха, образованию слизи (которая является продуктом жизнедеятельности микроорганизмов), плесени и грибков, что также увеличивает риск переноса инфекции [177-179]. В связи с этим в данной работе выполнена серия исследований бактерицидных свойств ПЭВП трубных марок (ГПЭВП, PERT) и НКПМ на их основе с антимикробными добавками, в основном, поставляющими в матрицу полимерной основы ионы, способные изменить кинетику и механизм метаболизма в микроорганизмах. В настоящее время в промышленной технологии чаще всего используются в качестве бактерицидных добавок органические вещества, комплексы или наночастицы серебра, меди, оксидов металлов. Серебро как антимикробное, противовирусное и фунгицидное вещество с широким спектром действия привлекает наибольшее внимание [178-181]. Хотя механизм его действия и остается дискуссионным, наиболее вероятным считается воздействие ионов серебра, которые генерируются наночастицами металла или его соединениями при контакте с окружающей средой [178]. При этом ПКМ должен обладать морфологией, обеспечивающей необходимую концентрацию металла в объеме и, особенно, на поверхности.

Используемый в работе суперконцентрат PE Antimicrobial 19050016 известен как эффективное средство против всех известных бактерий грамположительных и грамотрицательных (стафилококк, сальмонелла, кишечная палочка, листерия и др., а также различных видов грибков и дрожжей). Механизм действия PE Antimicrobial (рис.29) заключается в том, что ионы серебра мигрируют из матрицы термопласта и преимущественно через поверхностные слои и/или слои контактной внешней (влажной) среды обмениваются на ионы натрия, присутствующие в атмосфере окружающей среды с пролонгированным высвобождением активного компонента добавки из ПКМ в среду в эквивалентном количестве, обрабатываемой среды (рис. 29).

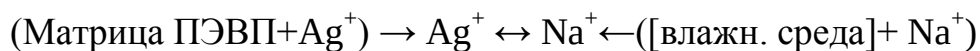
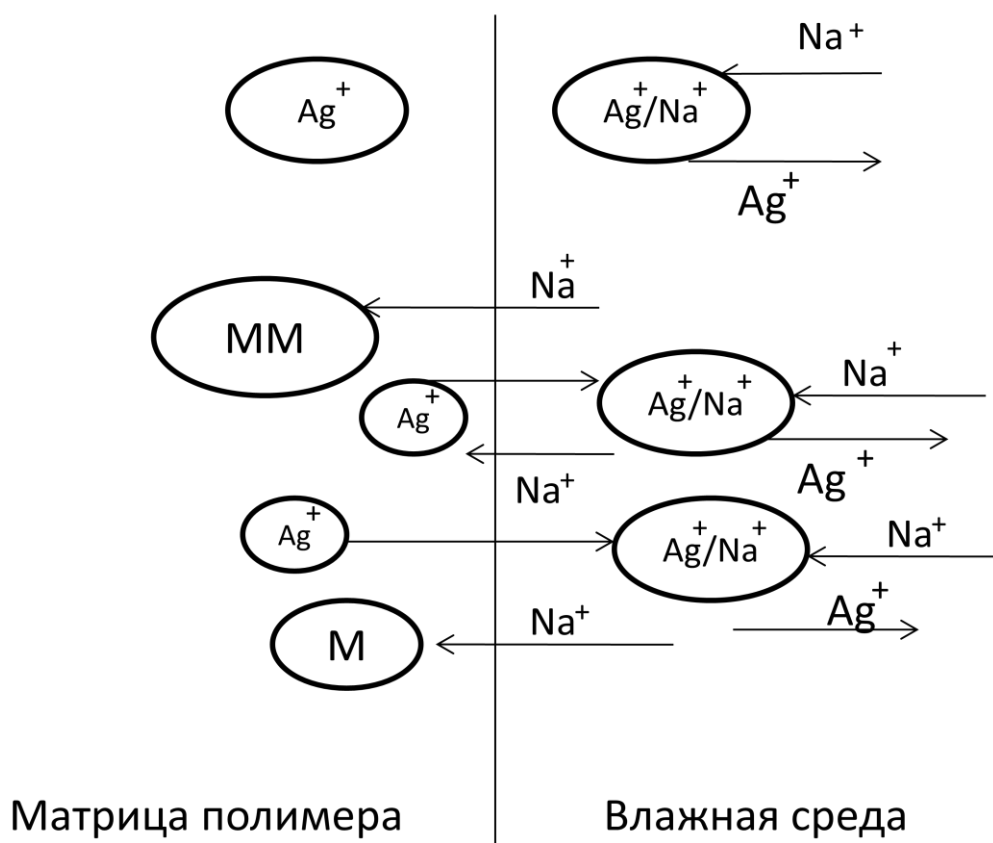


Рис. 29. Механизм действия ион - серебряной антимикробной добавки типа PE Antimicrobial в системе «(полимер+PE)-(влажная среда +Na⁺)».

В работе также были исследованы и другие бактерицидные добавки: иодид серебра марки «ХЧ»; поли – N₁ – N – диаллиласпарагиловая кислота (N) лабораторного синтеза.

Полиэтилен марки PERT – один из основных объектов работы и как одна из последних разработок ПКМ в технологии производства трубных ПЭВП, в ряде случаев демонстрирует недостаточный уровень бактерицидных свойств, что значительно ограничивает сферу его применения. В связи с этим выполнена серия исследований бактерицидных свойств PERT, модифицированных антимикробными добавками.

Обозначения к табл. 24: «-» бактерицидное действие – бактерии полностью погибают. «+» бактериостатическое действие – прекращение их роста и размножения бактерии. «++» нейтральное действие – рост и размножение

бактерии продолжается.

Таблица 24а

Результаты исследования бактерицидности ПКМ PERT + AgI

Staphylococcus aureus (5 штаммов)	контрольный опыт	№ НКПМ				
		1	2	3	4	5
		PERT	PERT + 0,5 % AgI	PERT + 1 % AgI	PERT + 2,5 % AgI	PERT + 5 % AgI
1	++	++	++	-	++	++
2	++	+	+	-	-	++
3	++	+	++	-	++	++
4	++	+	+	+	+	+
5	++	++	++	+	+	++

Таблица 24б

Escherichia coli (5 штаммов)	контрольный опыт	№ НКПМ				
		PERT	PERT + 0,5 % AgI	PERT + 1 % AgI	PERT + 2,5 % AgI	PERT + 5 % AgI
1	++	++	++	++	++	++
2	++	++	+	-	++	++
3	++	+	+	+	+	+
4	++	++	++	+	++	++
5	++	++	++	+	++	++

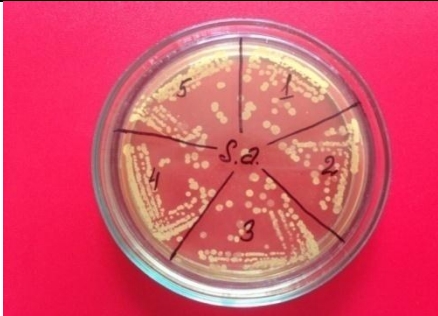
Исходя из полученных данных, можно сделать вывод о том, что ком-
зит № 3 (PERT + 1 % AgI) для первого вида бактерии Staphylococcus aureus
обладает в первых трех штаммах бактерицидными, а в последующих двух
бактериостатическими свойствами. В контрольной пробирке, зараженная
бактериями смесь.

Для второго вида бактерии Escherichia coli наиболее выраженными
бактерицидными и бактериостатическими свойствами обладает также компо-
зит № 3. Для обоих видов бактерии наблюдается бактериостатическое дей-

ствие, то есть рост и размножение прекращается, но бактерии не погибают.

Адгезивные свойства НКПМ, оцениваемые значением колониеобразующих единиц КОЕ.

Таблица 25

Бактерии	№ НКПМ				
	1	2	3	4	5
Staphylococcus aureus	10^3 КОЕ	10^4 КОЕ	10^3 КОЕ	10^5 КОЕ	10^3 КОЕ
					
Escherichia coli	$\leq 10^2$ КОЕ	$\leq 10^2$ КОЕ	10^7 КОЕ	10^6 КОЕ	10^4 КОЕ
					

Из каждой пробирки засеяли материал на мясо-пептонный агар методом Гольда (секторальный метод). Результаты исследований приведены в табл. 25 (с рисунками). Этим методом определяют количество прилипших к образцу бактерий - колониеобразующих единиц (КОЕ) после многократного промывания.

Для первого вида *Staphylococcus aureus* большое количество прилипших бактерий наблюдается в композите №4 (табл. 25) пробирке под № 4, а для второго вида *Escherichia coli* наибольшая степень прилипания наблюдается для состава композита №3 (табл. 26).

Выполненные исследования показали, что в ряде случаев ПЭВП марки PERT, применяемые в производстве металлопластиковых труб, нуждаются в

дополнительной модификации с целью повышения бактерицидных свойств. Однако нужно отметить, что непосредственное применение иодида серебра экономически не выгодно. В связи с этим в последующих исследованиях использована антимикробная добавка PE Antimicrobial 190500169 (AM) и поли – N₁ – N – диаллиласпарагиловая кислота (N). В качестве полимерной матрицы исследован ГПЭВП.

Таблица 26

Составы исследованных композиций ГПЭВП

Состав композиций полимера	Масса в граммах
1. ГПЭВП исходный	100 г
2. ГПЭВП + 0,1 % N*	99,9 г + 0,1г
3. ГПЭВП + 0,1 % N*	99,0 г + 0,1 г
4. ГПЭВП + 0,5% AM	95,5 г + 0,5 г
5. ГПЭВП + 1,0 % AM	99,0 г + 1,0 г
6. ГПЭВП + 2,0 % AM	98,0 г + 2,0

*Бактерицидные добавки синтезированы в различных условиях.

Определение бактерицидных свойств ПКМ ГПЭВП.

В исследованиях штамм засеивали в 6 пробирок, из которых одна – контрольная, 1-6 – опытные. В опытные пробирки добавляли по 0,2 грамма полимера. Результаты исследований приведены в таблицах 27 а,б.

Таблица 27а.

Staphylococcus aureus (3 шт)	контроль	№ НКПМ					
		1	2	3	4	5	6
1	++	+	+	–	+	–	–
2	++	++	++	++	++	–	+
3	++	+	+	+	+	+	–

Таблица 27б.

Escherichia coli (3 шт)	контроль	№ НКПМ					
		1	2	3	4	5	6
1	++	+	+	+	++	+	–
2	++	+	+	+	+	–	+
3	++	+	+	+	+	–	–

«-» бактерицидное действие

«+» бактериостатическое действие

Анализ данных табл. 27 показывает достаточно высокую эффективность антимикробных добавок типа PE Antimicrobial по сравнению с N.

Определение адгезивных свойств ПКМ ГПЭВП

Таблица 28

КОЕ НКПМ ГПЭВП

Бактерии	№ состава композиций полимера (см.табл.1)					
	1	2	3	4	5	6
Staphylococcus aureus	10^2 КОЕ	10^3 КОЕ	10^3 КОЕ	10^2 КОЕ	10^2 КОЕ	10^3 КОЕ
Escherichia coli	10^5 КОЕ	10^7 КОЕ	10^4 КОЕ	10^3 КОЕ	10^5 КОЕ	10^6 КОЕ

КОЕ – колониеобразующие единицы

Для первого вида Staphylococcus aureus (табл.27) большое количество прилипших бактерии наблюдается в пробирках №. № 3, 6, а для второго вида Escherichia coli наибольшей степенью прилипания обладают составы в пробирках № № 1, 2, 6.

Выполненные исследования показали, что введение антимикробных добавок типа PE Antimicrobial в матрицу ГПЭВП способствует повышению бактерицидных свойств [179, 180].

В плане основной задачи данной работы - разработки multifunctional НКПМ на основе ГПЭВП, придание последним бактерицидных

свойств является приоритетной целью. В связи с этим были исследованы бактерицидные свойства НКПМ ГПЭВП (табл. 29).

Таблица 29.

Составы исследованных НКПМ ГПЭВП

№ п/п	Составы НКПМ ПЭВП
1.	ГПЭВП (ТУ)
2.	ПЭГ+0,25%У+1% Am+0,07% Dn
3.	ПЭГ+0,5%У+1% Am+0,07% Dn
4.	ПЭГ+1%У+1% Am+0,07% Dn
5.	ПЭГ+1,5%У+1% Am+0,07% Dn
6.	ПЭГ+0,5%У+0,1%Z+0,1% Am+0,07% Dn

Таблица 30 а,б

Бактерицидные свойства НКПМ ГПЭВП

а.

Staphylococcus aureus (3 шт)	контроль	№ образцов (см.29)					
		1	2	3	4	5	6
1	++	++	+	++	+	-	-
2	++	+	+	++	-	+	-
3	++	++	++	+	+	-	-

б.

Escherichia coli (3 шт)	Контроль	№ образцов (см.табл.29)					
		1	2	3	4	5	6
1	++	++	+	++	+	-	-
2	++	++	+	++	-	+	-
3	++	+	++	+	+	-	-

Таблица 31

Адгезивные свойства НКПМ в единицах КОЕ

Бактерии	№ полимера					
	1	2	3	4	5	6
Staphylococcus aureus	10^3 КОЕ	10^2 КОЕ	10^4 КОЕ	10^5 КОЕ	10^3 КОЕ	10^7 КОЕ
Escherichia coli	10^5 КОЕ	10^2 КОЕ	10^3 КОЕ	10^6 КОЕ	10^4 КОЕ	10^9 КОЕ

Как видно из табл. 30 и 31, введение в матрицу НКПМ ГПЭВП анти-микробной добавки АМ переводит ряд НКПМ (№№ 4-6) в разряд бактерицидных материалов [181].

3.8.4. Сравнительная оценка свойств НКПМ на основе ГПЭВП для производства напорных труб

ГПЭВП является одним из основных трубных материалов и занимает ведущих позиции среди термопластов по разнообразию получаемых на его основе ПКМ. Однако уровень деформационно-прочностных характеристик существующих трубных марок ПЭВП отечественного и зарубежного производства недостаточен для применения в различных климатических условиях. Существующие нанотехнологии и наноматериалы способны даже при небольших степенях наполнения кардинально изменить эксплуатационные, в том числе и деформационно-прочностные, характеристики ПЭВП.

Таблица 32

Сравнительные свойства НКПМ на основе ГПЭВП для производства напорных труб

№ п/п	Наименование показателя	Нормативные требования	Составы НКПМ ГПЭВП (см.табл. 29)		
			2	3	6
1.	ПТР при 190 °С, 5кгс, 10 г/мин	0,5	0,48	0,46	0,27
2.	Напряжение текучести, Мпа	~22,0	49,8	62,8	63,2
3.	Стойкость к растрескиванию, час.	≥ 500	1131	1427	1436
4.*	Стойкость к постоянному внутреннему давлению 4,12 МПа, 80 ⁰ С, час	≥ 44	99,6	125,6	126,4
5.*	Стойкость к постоянному внутреннему давлению 14,7 МПа, 20 ⁰ С, час	≥ 1	2,3	2,9	2,9
6.**	Стойкость к постоянному внутреннему давлению 2,45 МПа, 80 ⁰ С, час	100	226	285	287

* Для труб Т32; ** для сверхтяжелых труб СТ110.

Большинство термопластов подвержено ползучести при плюсовой температуре, т. е. при внешних нагрузках будет происходить медленное изменение геометрии изделия, в перспективе оканчивающееся разрушением. В связи с этим ПКМ, предназначенные для производства труб ответственного назначения, должны проходить испытания на стойкость к внутренним гидростатическим и гидродинамическим давлениям. Исследуемые в работе НКПМ на основе ПЭВП, характеризуются multifunctionalными свойствами одним из основных, которых является стойкость к действию внутренних давлений. В связи с этим в работе выполнена оценка стойкости к действию внутренних давлений (табл. 32).

В табл. 32 приведены сравнительные свойства НКПМ ГПЭВП. Данные получены корреляцией нормативных показателей промышленных рецептур и новых НКПМ на основе значений предела текучести $\sigma_{\text{тек}}$ – параметра, наиболее полно контролирующего свойства труб и трубных материалов [119]. Эти данные демонстрируют многократное превышение эксплуатационных характеристик разработанных НКПМ ГПЭВП по сравнению с нормативными данными промышленных рецептур. Лучшие результаты демонстрируют НКПМ, содержащие нанодобавки различной природы: МУНТ и УДС [181].

3.9. Механизмы формирования макродинамических свойств НКПМ как взаимовлияние компонентов гетерогенной системы

В работе на примере эволюции физико-механических и термических свойств НКПМ на основе ГПЭВП рассматриваются особенности взаимодействия матричного термопласта - ГПЭВП и наночастиц МУНТ и УДС как многофакторное взаимовлияние компонентов гетерофазной системы. Показано, что макродинамические механические и термические эффекты в термопластичных НКПМ формируются в результате внутриматричных взаимозависимых трансформаций компонентов гетерогенной системы.

Успехи в области нанотехнологии и создания наноматериалов в насто-

ящее время, в значительной степени, определяют прогресс различных отраслей экономики развитых стран. Это подтверждается опережающим ростом инвестиций в эту отрасль и массивом научно-прикладных работ, посвященных нанотехнологии и наноматериалам [121, 149, 154]. Аналогичные тенденции наблюдаются и в сфере разработки технологии и создания полимерных нанокомпозитов. Все это способствует расширению круга ученых и разработчиков, занятых решением проблем создания полимерных нанокомпозитов с новыми и/или улучшенными свойствами. Вместе с тем, критический анализ научно-прикладных работ, посвященных полимерной нанотехнологии и наноматериалам [121], показывает рост числа работ с недостаточной доказательной базой. Наблюдаемые тенденции, в определенной мере, можно отнести к издержкам форсированного развития нанотехнологии. Связано это с тем, что многие аспекты нанотехнологии рассматриваются и интерпретируются без необходимого и достаточного анализа причинно-следственных связей, которые являются важнейшим элементом реализации нанотехнологии. В научной продукции [182, 183] нередко преобладает представление о том, что основной эффект проявления нанотехнологии при создании полимерных нанокомпозитов связан с наличием ингредиента с наноразмерными частицами (часто без указания признаков дисперсности), обеспечивающего при совмещении с полимером более высокий уровень свойств из-за повышенной контактной поверхности по сравнению с классическими микро - и макродобавками. Очевидно, что такая интерпретация признаков нанотехнологии, по сути верная, серьезно упрощает и ограничивает многогранность аспектов нанотехнологии. Между тем, природа взаимодействия в системе «полиолефин + наночастица» сложна и многофакторна [121, 149]. Формирование новых и/или несоразмерное, в соответствии с устоявшимися теориями, концепциями и моделями изменение исходных свойств часто происходит в квазидинамическом режиме в результате значительных внутриматричных трансформаций отдельных компонентов (фаз) и их взаимовлияния как элементов гете-

рогенной системы в целом [97-101].

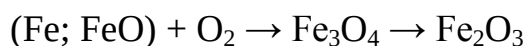
В научно-прикладных работах, посвященных термическим свойствам НКПМ ПЭВП, нередко основное внимание уделяется стабилизации (пассивации) наночастиц полиолефинами, что само по себе очень важно, а обратная проблема – стабилизация термопластов (кстати, обязательная стадия технологии производства) наночастицами – не пользуется должным вниманием, хотя это вопросы прикладной супрамолекулярной химии – важного раздела науки о нанотехнологии [99-101].

Вышеприведенные доводы, очевидно, требуют более детального анализа в формате причинно-следственной связи многообразия трансформаций компонентов (фаз) и их взаимовлияния, определяющих, собственно, нанотехнологию в НКПМ. В этом отношении удобной и информативной моделью может служить нецепная стабилизация полимеров, впервые сформулированная профессором Гладышевым Г.П. [56]. Основная идея нецепной стабилизации полимеров заключается в превентивной дезактивации инициаторов (O_2 , агрессивная среда и др.), реагентов и продуктов (примесные металлы, радикалы и др.) деструктивных процессов по схеме:



где А – реагенты, участвующие в деструктивных процессах, УДС – акцептор А и модификатор структуры термопласта.

В качестве дезактиватора А эффективны ультрадисперсные частицы (УДС) нульвалентных переходных металлов и их низших оксидов, получаемые по несложной технологии из органических солей: например, из оксалата железа. УДС - (Fe/FeO) являются высокоактивным акцептором основного инициатора и реагента термоокислительной деструкции – O_2 , образующим инертные продукты:



Средний размер частиц УДС основной фракции смеси Fe/FeO составляет 80-120 нм. Анализ связи между УДС, кластерами металлов и наночасти-

цами (рис. 30,31) [102] показывает, что оптимальными, с точки зрения нанотехнологии, являются частицы переходной области от кластерных соединений металлов к коллоидным металлам (~100 нм).

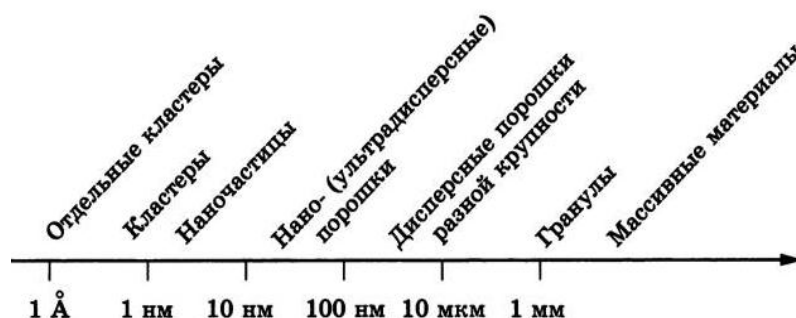


Рис. 30. Классификация дисперсных материалов по размерам дисперсной фазы.

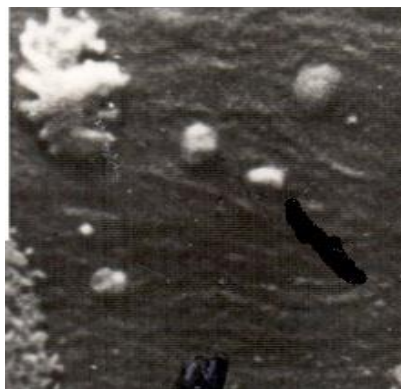


Рис.31. Сканирующая электронная микрофотография распределения наночастиц в НКПМ ГПЭВП.

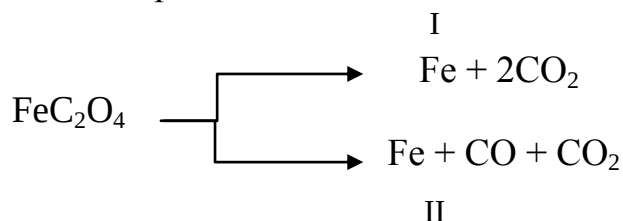
В этом размерном диапазоне УДС проявляют с достаточно большим релаксационным периодом (от 20-30 сек. до ~100 час.) специфические свойства: неравновесность кристаллической структуры (много дефектов), высокие хемосорбцию (активное акцептирование O_2), удельную поверхность ($\geq 100 \text{ м}^2/\text{мг}$) и др. Например, введение свежеприготовленных наночастиц УДС в матричный ГПЭВП кардинально изменяет весь комплекс физико-химических свойств [121, 154].

Эффективность такого способа модификации и стабилизации демонстрируют следующие данные. В частности, в НКПМ ГПЭВП+ 0,05% УДС наблюдалось повышение ударной вязкости ≥ 3 раза; повышение стойкости к

растрескиванию на порядок и понижение коэффициента диффузии 6-8 раз по сравнению с аналогичными свойствами промышленных образцов. Наблюдалось повышение термостойкости, оцениваемой по значениям $T_{2\%}$ на 80°C ; энергия активации термоокислительной деструкции повысилась в два раза; на 60% увеличился индукционный период термостабильности расплава НКПМ ГПЭВП+УДС [113-121].

С точки зрения реализации нанотехнологии при модификации термопластов важным является механизм формирования макродинамического эффекта – резко повышенных механических и термических свойств НКПМ. В этой связи представляется, что наблюдаемые эффекты являются следствием, в основном, трансформаций, происходящих в матрицах компонентов и всей гетерогенной системы в результате их взаимовлияния.

На начальном этапе формирования наночастиц УДС важно определить условия проведения термодиссоциации оксалата железа ОЖ (FeC_2O_4) как твердофазной топохимической реакции, осложненной диффузионными процессами с конкурирующими направлениями:



Термодинамические расчёты стандартного потенциала Гиббса (G_T°) для двух конкурирующих направлений термораспада ОЖ показали, что при температурах, близких к 300°C , происходит смена направлений I и II: при $t \leq 300^{\circ}\text{C}$ преобладает тип I, при $t > 300^{\circ}\text{C}$ – тип II. Направление I предпочтительно из-за лучшего комплекса свойств УДС. В последующем больший интерес представляет вклад наночастиц УДС в формирование макродинамических механических и термических эффектов в НКПМ. Важно отметить, что природа таких эффектов в аморфных и кристаллизующихся термопластах одинакова, хотя кристаллизующиеся, как двухфазные системы,

обладают большим потенциалом для реализации всего разнообразия взаимовлияния компонентов.

Основные этапы реализации макродинамических эффектов в термопластах лучше всего иллюстрируются на примере ГПЭВП + УДС.

Основные факторы взаимовлияния УДС и ГПЭВП

Трансформации УДС

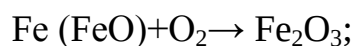
1. В процессе совмещения ГПЭВП и УДС из расплава экструзией, литьем под давлением или др. методом, в результате ориентационной вытяжки и развития значительных сдвиговых деформаций происходит сегрегация частиц УДС, повышаются одновременно удельная поверхность $S_{уд}$, кислородоакцепторная емкость УДС и контактная межфазная поверхность в гетерогенной системе ГПЭВП + УДС;

2. увеличение $S_{уд}$ сопровождается перераспределением в соотношениях поверхностных $N_{п}$ и внутренних $N_{в}$ атомов частиц УДС в сторону увеличения $N_{п}/N_{в}$ (рис. 31). Можно принять в первом приближении (через усредненные размеры частиц УДС), что $S_{уд} \sim N_{п}/N_{в}$;

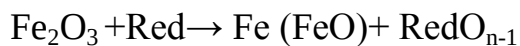
3. возрастание $N_{п}/N_{в}$ повышает плотность микродеформации как следствие развития дефектов кристаллической решётки частиц УДС в местах разрыва связей Fe-O~ в ОЖ);

4. в местах локализации микродеформации на свободных поверхностных и приповерхностных слоях наночастиц формируются активные центры для стока дефектов: точечных (преимущественно вакансии – дефектов Шоттки) и линейных дислокаций [184], обусловленных природой разрыва связей Fe – O~ в ОЖ;

5. активные центры стока дефектов, в основном, и определяют химический потенциал: скорость окисления и акцепторную емкость в местах локализации основного процесса нецепной стабилизации:



6. в свою очередь, Fe_2O_3 , при определенных условиях регенерируется по реакции:



за счет потенциала матрицы ГПЭВП (Red=карбонильные группы, лабильные атомы водорода и др.). Регенерация (восстановление) окисленных форм частиц УДС значительно увеличивает ресурс жизни полимерных нанокомпози- тов [117-119];

7. эффект регенерации значительно усиливается при обработке частиц УДС носителем–восстановителем, аппретированным жидкими водорододонорными углеводородами;

8. известно [56], что ресурс жизни τ полимера, стабилизированного по нецепному механизму, соответствует:

$$\tau \sim 1/D_{\text{O}_2},$$

где D_{O_2} – коэффициент диффузии кислорода в полимер.

Показано [56], что в результате воздействия частиц УДС на структуру ГПЭВП D_{O_2} многократно (6-8 раз) понижается за счет уплотнения межкристаллитных прослоек, что влечет значительное повышение τ ;

9. важным аспектом свойств нанокомпози- тов ГПЭВП + УДС является дезактивация вредных примесных металлов переменной валентности частицами УДС [56];

10. значительно улучшается термическая предыстория ГПЭВП за счет связывания растворенного в полимере кислорода, который адсорбируются контактными с внешней средой поверхностями при синтезе и переработке, по реакции: $\text{УДС} + \text{O}_2 \rightarrow$ оксиды высшей валентности.

Вышеприведенный анализ трансформаций УДС, происходящих в НКПМ ГПЭВП+УДС, соответствует утверждению: «для наноматериалов не существует инертной среды» [107].

Влияние наночастиц УДС на физико-механические свойства матрично- го полимера - ГПЭВП многогранно и можно характеризовать как радикаль-

ное. В работах [56, 59, 119, 121] показано, что УДС, в определенной степени, является универсальным многофакторным модификатором-стабилизатором различных классов полимеризационных и поликонденсационных термопластов. Данные таблицы 33 наглядно демонстрируют многократное изменение ряда свойств (реологических – ПТР, деформационно-прочностных A_p , σ_p , σ_p/σ_T ; диффузионных τ_{50} , P_{N_2} и др.) в НКПМ ГПЭВП+УДС.

Таблица 33

Некоторые свойства НКПМ ГПЭВП + УДС

№ п/п	Композиция	ПТР, г/((10 мин))	A_p , кДж/м ² 1)	σ_p/σ_T при 100°С 5)	τ_{50} , час 3)	$P_{N_2} \cdot 10^{-17}$, (моль·м/м ² ·с·Па) ⁴⁾
1	ПЭ исходный	2,4	12,0	-	-	-
2	ПЭ (ГОСТ 16338-85)	2,6	19,4	0,6	10	2,70
3	ПЭ + 0,01 %УДС	2,5	17,3	0,6	36	-
4	ПЭ + 0,05 % УДС	0,7	37,4	1,2	250	0,16

Примечания: 1) ударная вязкость A_p измерена на образцах с надрезом; 2) σ_p и σ_T – напряжение разрушения и текучести соответственно; 3) τ_{50} –стойкость к рас-трескиванию под постоянным внутренним напряжением; 4) проницаемость азота в ГПЭВП; 5) σ_p/σ_T – показатель прочности аморфной фазы, измерена при 110°С.

Трансформации ГПЭВП

Особенно информативен анализ взаимовлияния компонентов НКПМ на основе ГПЭВП + УДС, где в силу двухфазности ГПЭВП, по сравнению с аморфными термопластами, эффекты взаимовлияния более выражены и многообразны:

1. на стадии формирования НКПМ ГПЭВП + УДС из расплава экструзией ориентационная вытяжка, интенсифицируемая высокой элонгацией (этому способствует повышение вязкости расплава $\eta \sim 1/\text{ПТР}$, см. табл.32, образец №4), формирует гомогенную систему с повышенным уровнем сегрегации частиц УДС. При этом значительно меняются и условия кристаллизации ГПЭВП + УДС;

2. кристаллизация НКПМ ГПЭВП + УДС из расплава происходит в условиях избытка центров кристаллизации за счет наночастиц УДС, что способствует резкому увеличению межфазной контактной поверхности и поверхностной энергии в гетерофазной системе ГПЭВП + УДС;

3. увеличение контактной поверхности и поверхностной энергии препятствует формированию сферолитных надмолекулярных структур и способствует процессу вытеснения наночастиц УДС с узлами зацеплений из формирующихся кристаллитов в аморфную область. Происходит формирование уменьшенных (с 1200 Å до 500-600 Å) и усредненных кристаллитов, что всегда положительно сказывается на механических, диффузионных, термических и др. свойствах [59];

4. вытеснение наночастиц УДС в аморфную фазу усиливает дальнейшую сегрегацию, увеличение контактной поверхности и энергии, которые интенсифицируют формирование флуктуационной сетки молекулярных зацеплений за счет ван-дер-ваальсовых и/или суперферромагнитных сил наночастиц УДС [154];

5. в процессе кристаллизации ГПЭВП узлы зацеплений концентрируются, в первую очередь, вокруг кристаллитов и способствуют повышению числа проходных цепей, уплотнению межфазных областей и межкристаллитных аморфных прослоек. Эти факторы способствуют улучшению термической предыстории и упрочнению каркаса (за счет более рыхлых аморфных областей), скрепляющего кристаллиты, что демонстрирует повышение σ_p/σ_T (табл.32);

6. уплотнение межфазных областей и межкристаллитных аморфных прослоек создает дополнительные барьеры для диффузии кислорода и др. агрессивных агентов, что, бесспорно, усиливает ингибирование термоокислительных процессов;

7. кроме того, реализация реакции регенерации $\text{Fe}_2\text{O}_3 \xrightarrow{\text{Red}} \text{Fe/FeO}$ за счет потенциала матричного ГПЭВП значительно повышает коэрцитивную

силу частиц УДС за счет преобладания суперферромагнитных фракций регенерированных частиц УДС, что также способствует уплотнению флуктуационной сетки зацеплений и упрочнению матрицы;

8. наночастицы УДС и продукты их конверсии выступают в роли барьера, препятствуя росту и распространению микротрещин в матрице полимера. Очевидно, это связано с повышением плотности дислокации $\rho \sim A_p$ (табл.32) и уменьшением их количества. При значениях ρ , близких к критическим, возрастает сопротивление деформированию и повышается вклад пластического составляющего в общий механизм разрушения [154];

9. по аналогии с металлами и низкомолекулярными минеральными кристаллами [184] наночастицы УДС с узлами зацеплений, из-за повышенного концентрирования вокруг кристаллитов, способны исключить практически транскристаллитную составляющую механизма хрупкого разрушения и перевести его в режим интеркристаллитного - т.е. вязкого разрушения;

10. важнейшим макроэффектом взаимовлияния ГПЭВП и наночастиц УДС является «встречная взаимостабилизация», когда УДС надежно защищает ГПЭВП от термоокислительной деструкции, а ГПЭВП, в свою очередь, предохраняет УДС от преждевременного окисления кислородом воздуха с потерей уникальных свойств.

В настоящей работе сделана попытка показать на частном примере, что создание НКПМ на основе термопластов и дисперсных наночастиц происходит в результате сложного и многофакторного взаимовлияния компонентов гетерофазной системы. Анализ вышеприведенных факторов позволяет сделать вывод о том, что для реализации основных элементов нанотехнологии при разработке НКПМ важно:

1. чтобы основной объект – полимер обладал необходимым набором морфологических (конфигурационных, конформационных, топологических и др.) структур, способных трансформироваться;
2. наличие термодинамически неравновесного («возмущающего») нанообъ-

екта с широким набором релаксаторов, растянутых во времени;

3. многофакторное взаимовлияние двух объектов, обуславливающее в динамике появление новых и/или многократное направленное изменение проблемных эксплуатационных свойств материала.

3.10. Некоторые особенности совместного применения нанодобавок различной природы: МУНТ и УДС как вариант реализации «двойной нанотехнологии»

Известно[2, 5], что углеродные нанотрубки обладают комплексом уникальных физико-химических свойств, прочностные параметры которых сравнимы с металлами и считаются эффективным наполнителем-модификатором для термопластов. Как универсальные наполнители - модификаторы УНТ улучшают механические характеристики термопластов (жесткость, предел прочности при растяжении и др.), повышают электрофизические параметры и придают нанокompозитам новые функциональные свойства при содержании наночастиц МУНТ в количестве $\sim 0,1$ % вес. По-видимому, основными элементами механизма взаимодействия МУНТ с матрицей ПЭВП являются:

1. повышение концентрации искусственных центров кристаллизации в НКПМ ПЭВП, что способствует усилению аморфной фазы через уплотненные межкристаллитные прослойки и упрочнению матрицы;
2. проникновение расплава ПЭВП во внутренние полости УНТ (типа «сверток» в нашем случае) через торцы и открытые складки, что приводит к повышению плотности сетки межмолекулярных зацеплений. Однако в научно-прикладной литературе нет достаточной информации, за исключением искусственной функционализации МУНТ [185], указывающей на их активное взаимодействие с матрицей термопласта.

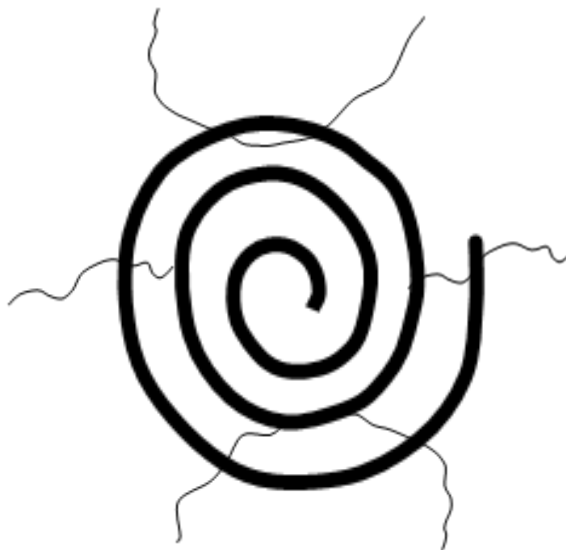


Рис.32. Схема образования узлов зацеплений между ПЭВП и МУНТ в НКПМ ГПЭВП (см. рис. 16).

Уникальные свойства УДС металлов, том числе и Fe/FeO, общеизвестны и изложены в многочисленных работах научно-прикладного характера [6-8]. В результате совместного воздействия УНТ и УДС на матрицу ПЭВП, реализуется своего рода «двойная нанотехнология», формируется синергический симбиоз:

- резко возрастает концентрация центров кристаллизации и кристаллитов с уменьшенными и усредненными размерами - улучшается комплекс свойств;
- возрастает число узлов зацеплений, повышается плотность сетки межмолекулярных зацеплений за счет совместного вклада УНТ и УДС - повышаются механические, термические, диффузионные и др. свойства;

- продукты конверсии УДС: Fe_2O_3 взаимодействуют с МУНТ по схеме:

$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{C} \rightarrow$ набор восстановленных форм УДС ($\text{Fe} + \text{FeO} + \text{Fe}_3\text{O}_4$), обладающих ферромагнитными свойствами, усиливающими модифицирующий эффект УДС.

Результаты исследований, выполненных в данной работе, показывают высокую эффективность УНТ и УДС как наполнителя-модификатора трубных марок ПЭВП. Следует отметить, что анализ свойств многокомпонентных нанокompозитов всегда затруднен из-за многофакторного взаимовлияния компонентов, но в то же время только они позволяют реализовать мультифункциональные свойства в мономатериале.

ВЫВОДЫ:

1. Разработаны многофункциональные нанокompозитные материалы на основе ПЭВП и ПП трубных марок, их смесей, многослойных углеродных нанотрубок, ультрадисперсных металлических сред и др. добавок. Новые НКПМ характеризуются повышенными механическими, термическими, светостойкими характеристиками, хорошей технологичностью в сочетании с бактерицидными свойствами и огнестойкостью.
2. На ПКМ исходных ПЭВП, ПП и смесей на их основе отдельно определены оптимальные концентрации вводимых нанодобавок и функционализированных модификаторов, впоследствии примененные в НКПМ. Эффективность такой методики подтверждают повышение свойств ПКМ и НКПМ: деформационно-прочностных на 20-30%, а по некоторым параметрам и более; стойкость к термо- и фотоокислительной деструкции на 50 и 80 % соответственно. Новые НКПМ обладают бактерицидными и самозатухающими свойствами.
3. Введение в состав НКПМ процессинговых добавок нового поколения типа Dynamar FX обеспечило хорошую технологическую совместимость компонентов и технологичность, а также стабилизацию повышенного уровня функциональности и свойств.
4. Наномодифицированные смеси ГПЭВП/ PERT= 75/25% масс. по своим физико-химическим, функциональным и экономическим характеристикам значительно превосходят импортные и отечественные аналоги.
5. Установлено, что наполнение химически модифицированных полипропиленов с контролируемой реологией – ППКР – ультрадисперсной металлической средой УДС позволяет значительно повысить комплекс эксплуатационных характеристик НКПМ на основе ГППКР, придать самозатухающие и криогенные (рабочая температура понижается с -15 °С до -50 °С) свойства.

6. Выполнен анализ механизмов взаимодействия и взаимовлияния компонентов (матричного полимера и наномодификаторов) в НКПМ в процессе формирования аморфно-кристаллической структуры из расплава. Показано, что основными факторами модификации являются усиление аморфной фазы в результате повышения плотности флуктуационной сетки межмолекулярных зацеплений за счет резкого повышения концентрации центров кристаллизации, уменьшения и усреднения средних размеров кристаллитов и плотности матрицы между ними с участием и под влиянием нанодисперсных добавок МУНТ и УДС.
7. Показано, что в расплаве, с большой вероятностью, происходит регенерация продуктов конверсии УДС в результате восстановительных реакций с МУНТ, значительно продлевающая уникальные свойства УДС и как следствие этого ресурс эксплуатации НКПМ.
8. Сравнительный анализ свойств НКПМ на основе ГПЭВП для производства напорных труб показал многократное превышение эксплуатационных характеристик новых НКПМ по сравнению с нормативными данными промышленных рецептур.

ЛИТЕРАТУРА

1. Киреев В.В. Высокомолекулярные соединения / В.В. Киреев. - М.: Высшая школа, 1992. – 512 с.
2. Семчиков Ю.Д. Высокомолекулярные соединения / Ю.Д. Семчиков. - М.: Издательский центр «Академия», 2005. - 368 с.
3. Шапиро Г.И. Пластмассовые трубопроводы / Г.И. Шапиро, С.В. Ехлаков, В. В. Абрамов. - М.: Химия, 1986. - 144 с.
4. Пластмассовые трубы и современные технологии для строительства и ремонта трубопроводов: справочные материалы. Проектирование пластмассовых трубопроводов / В.С. Ромейко, В.Е. Бухин и др; под редакцией В.С.Ромейко. - М.: ТОО «Издательство ВНИИМП», 2002. - 134с.
5. Мари К. Полиэтилен 100. Новое поколение полиэтиленовых композиций для высоконапорных газовых труб / К. Мари, В. Альперн. – Полимергаз, 1998. Ч.2. - с.45-46.
6. Справочник по пластмассовым трубам / Перевод с нем. под ред. В.С.Кима. - Л.: Химия, 1985. - 248 с.
7. Уиллоуби Д.А. Полимерные трубы и трубопроводы / Д.А. Уиллоуби. - Изд. «Прогресс», 2010. - 488 с.
8. Состояние и перспективы развития пластмассовых трубопроводов в России С.О.К. N 1 | 2005г. Рубрика: Сантехника водоснабжения / А.В. Алексеев, О.В. Глухова, А.Р. Исламов, С.М. Сергеев. - Уфимский государственный нефтяной технический университет; А.Б. МИНКЕВИЧ, ЗАО НПП «Композит-нефть», г. Пермь
9. Гориловский М.И. Состояние и перспективы развития трубопроводов в России / М.И. Гориловский // Журнал «Трубопроводы и экология». – 2003. - №4.
10. Деффейс К. Удивительные наноструктуры / К. Деффейс, С. Деффейс; под ред. Л.Н.Патрикеев. - М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2011. - 206
11. Дьячков П. Н. Электронные свойства и применение нанотрубок / П. Н.

- Дьячков. - М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2011. - 488 с.: ил. - (Нанотехнологии). Имеются экземпляры в отделах: НБ - 2; УБ - 3
12. Нанонаука и нанотехнологии: энциклопедия систем жизнеобеспечения / подред.: О. О. Аваделькарим, Ч.Б., С.П. Капица. - М.: Изд. Дом "Магистр-Пресс, 2009. - 992 с.: ил. - Библиогр. в конце ст. Имеются экземпляры в отделах: ОИФ - 1; ГЧЗ – 1
13. Кулезнев В.Н. Химия и физика атмосферы / В.Н. Кулезнев, В.А. Шершнева. – Колос, 2007. - 367 с.
14. Коршак В.В. Технология пластических масс / В.В. Коршак. - М.: Химия, 1985. - 560 с.
15. Власов С.В. Основы технологии переработки пластмасс / С.В. Власов, Л.Б. Кандырин, В.Н. Кулезнев. - М.: Мир, 2006. - 597 с.
16. Архипова З.В Полиэтилен низкого давления / З.В. Архипова, В.А. Григорьев, Е.В. Веселовская. - Л.: Химия, 1980. - 240 с.
17. Уайт Дж.Л. Полиэтилен, полипропилен и другие полиолефины / Дж.Л. Чой Полиэтилен, полипропилен и другие полиолефины/пер. с англ.яз.под ред.Е.С. Цобкалло. - СПб.: Профессия, 2006. - 256 с.
18. Максимов Р.Д. Механика композитных материалов / Р.Д Максимов, С.Р. Гайдуков, М.М. Калнинь, Я.Я. Зицанс, Э. Плуме // 2006. - Т.42. - №4. - с. 503-516.
19. Крижановский В.К. Производство изделий из полимерных материалов / В.К. Крижановский, М.Л. Кербер, В.В. Бурлов. - СПб.: Профессия, 2005. - 464 с.
20. Веселовская Е.В. Сополимеры этилена / Е.В. Веселовская, Н.Н. Северова, Ф.И. Дунтов. - М.: Химия, 1983. – 224.с.
21. Дюльдина М.В. Технология переработки полипропилена, модифицированного различными добавками: Автореф. дис. канд. техн. наук.,2004.– 19с.
22. Иванчев С.С. Наноструктуры в полимерных системах/ С.С. Иванчев, А.Н. Озерин // Высокомол. соедин. СерияБ. 2006. -Т.48. - №8. -с. 1531-1544.

23. Tiejun S., Defeng W., Hualin W., Nai X., Yabin Z. Xuebao H. // J. Chem. Ind. and Eng. 2005. - V. 56.- № 9. -p. 1800 – 1804.
24. Саввинова М.Е. Исследование углепластиков трубного назначения на основе полиэтилена марки ПЭ80Б / М.Е. Саввинова // Технические науки в России иза рубежом: материалы III междунар. науч. конф. (г. Москва, июль 2014 г.). - М.: Буки-Веди, 2014. -с. 83-85.
25. Каган Д.Ф. Трубопроводы из пластмасс. Химия / - Л.: Химия, 1980. - 296 с.
26. НПП «Симплекс». Киев. <http://market@simplekx.nnov.ru>.
27. Терентьев В.И. Структура полиэтилена и длительная прочность изготовленных из них труб / В.И. Терентьев, О.А. Лебедева // Пластические массы, 1990.- №9.- с.39-42.
28. Чалая Н.М. Производство и переработка полиолефинов в России / Н.М. Чалая // Пластические массы, 2005. - №3. -с.3-8.
29. Полиэтиленовые трубопроводы в современном строительстве. Инновационные технологии. // Полимергаз, 2006. - №3. -с. 37-38.
30. Альперн В.Д. Полиэтилен с MRS 10 для систем водоснабжения: когда это выгодно? // Трубопроводы и экология, 2004. - №4. -с. 3-16.
31. Шульте У. «Трубный» полиэтилен с оптимальными свойствами / У. Шульте // Kunststoff-Полимерные материалы. Трубопроводы из полимерных материалов, 2006. - с.2-7.
32. Терентьев В.И. Последние достижения в области полиэтиленовых композиций для напорных трубопроводов (обзор) / В.И. Терентьев // Пластические массы, 1991. - №12. -с. 50-52.
33. Шрам Д. РЕ-РТ новый класс полиэтиленов для промышленных труб / Д. Шрам // Полимергаз, 2006. - №3. -с. 39-43.
34. Иванов С.В. Состояние и перспективы развития рынка полипропилена в России и странах СНГ / С.В. Иванов // Международные новости мира пластмасс, 2006. - №3. -с.4-10. ([http:// www plasticnews.ru](http://www.plasticnews.ru))
35. Устюгов В.А. НПО «Стройполимер»: долгая жизнь трубопроводов тепло-

- вых сетей //Трубопроводы и экология,2002.-№3. – с. 17-18.
36. Venkanraman S., Properties of three types of crosslinked polyethylene / S. Venkanraman, L. Klenner //Adv. in Polym. Tech.,1989.-9, - №3.-р. 18-21.
- 37.СултановО.П. Сшитый полиэтилен: технология производств и сравнение с полипропиленом / О.П. Султанов // Полимергаз, 2004.-№1.- с.34-37.
38. Буряк В.П. Полиолефины на рынке труб //Пластикс, 2003с. - №1(7). - с.13-19,48-49.
39. Буряк В.П. Трубы из сшитого полиэтилена //Полимерные материалы,2006.-№11.- с. 12-17.
- 40.БухинВ.Е. Композиционные трубы на основе сшитого полиэтилена //Трубопроводы и экология,1998.-№3.- с.17-19
41. Малышев Г.А. Трубы разные нужны, трубы всякие важны //Стройбизнесмаркет,2001.
42. Обзор российского рынка металлопластиковых труб и прогноз его развития в условиях финансового кризиса // Издание 2-е, дополненное и переработанное. Демонстрационная версия. Москва, август, 2009.
[http:// www.infomine.ru](http://www.infomine.ru).
43. Инструкция по эксплуатации металлопластиковых (композитных) труб BioPipe® PE-RT/Al/PE-RT.
44. Древаль В.Е. Влияние природы и содержания звеньев разветвленных α -олефинов на физико-химические характеристики линейного полиэтилена /В.Е. Древаль, С.Д. Артамонова, Б.Н. Боборов, В.И. Клейнер, В.В. Баранчеева, И.А. Литвинов, А.С. Кечекьян // Высокомолекулярные соединения, 1991.- Т. 33, -№11А. - с. 2461.
45. Журнал С.О.К. 2009. - №11. <http://www.c-o-k.ru/>.
46. Ozden S. Mechanisms of stabilization of high density polyethylene against oxidation using highly dispersed Fe – FeO mixtures / S. Ozden, M.A. Hatsukova, N.I. Mashukov, G.V. Kozlov // Plastics, Rubber and Composites, 2000. - Vol. 29. -№5.-с. 212-215.

47. Алтуева А.М. Сравнительный анализ свойств газофазного ПЭВП и нового класса полиэтиленов PERT для производства труб / А.М. Алтуева, Н.И. Машуков, Г.Б. Шустов // Известия Кабардино-Балкарского государственного Университета, Нальчик-2015г. – томV. - №6. - с.79.
48. Алтуева А.М. Механизмы трансформации макродинамических термических эффектов в полимерных нанокompозитах / А.М. Алтуева, Н.И. Машуков // Известия Кабардино-Балкарского Государственного Университета, Нальчик-2014 г. - Том IV. - № 6. - 25 с.
49. Липатов Ю.С. Физико-химия наполненных полимеров / Ю.С. Липатов. - М.: Химия, 1977. - 304 с.
50. Kato M., Usuki A., Okada A. // J. Appl. Polym. Sci. 1997. - V.66. - P. 1781
51. Соломко В.П. Наполненные кристаллизующие полимеры / В.П. Соломко. - К.: Науковадумка, 1980. - 264 с.
52. Липатов Ю.С. Наполнение. Энциклопедия полимеров / Ю.С. Липатов. - М.: Наука, 1974. –с 325 – 332.
53. Кац Г.С. Наполнители для полимерных композиционных материалов / Г.С. Кац, Д.В. Милевски // Справочник. - М.: Химия, 1981. - 735с.
54. Панова Л.Г. Наполнители для полимерных композиционных материалов / Л.Г. Панова. - М.: Химия, 1981. - 736 с.
55. Фатоев И.И. Влияние дисперсных наполнителей на структуру и свойства полиэтилена высокой плотности / И.И. Фатоев, А.А. Гранов // Пласт.массы. 1991. -№11.- с.32-35.
56. Гладышев Г.П. Термодинамика и макрокинетика природных иерархических процессов / Г.П. Гладышев. - М.: Мир, 1988. - 287 с.
57. Morawiec J. Influence of compatibilizer type, polypropylene molecular weight and blending sequence on montmorillonite exfoliation in nanocomposites / J/ Morawiec, A. Pawlak, M. Slouf, A. Galeski, E. Piorkowska // Polimery. 2004. -V. 49. - № 1. - P. 52– 55.
58. Виноградов Г.А. Реология полимеров / Г.А. Виноградов, А.Я. Малкин. -

М.: Химия, 1977. – 440с.

59. Микитаев А.К. Полимерные наноккомпозиты. Многообразие структурных форм и приложений / А.К. Микитаев, Г.В. Козлов, Г.Е. Заиков. - М.: Наука, 2009. - 278 с.

60. Krishnamoorti R., Vaia R.A. Polymer nanocomposites // J. Polymer Sci., part. - B: Polymer Phys, 2007. - Vol.45.- № 24. - P. 3252-3256.

61. Помогайло А.Д. Наночастицы металлов в полимерах / А.Д. Помогайло, А.С. Розенберг, И.Е. Уфлянд. - М.: «Химия», 2000. - 672 с.

62. Danumah C. Novel Polymer Nanocomposites from Templated Mesostuctured Inorganic Materials / C. Danumah, M. Bousmina, S. Kaliaguine // Macromolecules, 2003. - v. 36. - p. 8208-8209.

63. Wang Z.M. Clay Nanocomposites Using Ammonium-Terminated PP as the Organic Modification for Montmorillonite / Z.M. Wang, H. Nakajima, E. Manias, T.C. Chung, P.P. Exfoliated // Macromolecules, 2003. - v. 36. - p.8919-8922.

64. Герасин В.А. Наноккомпозиты на основе простейших полиолефинов и слоистых силикатов: Автореферат диссертации кандидата химических наук. – Москва, 2005.

65. Грим Р.Е. Минералогия глин / Р.Е. Грим. - М.: Издательство иностранной литературы, 1959. – 452с.

66. Браун Г. Рентгеновские методы изучения структуры глинистых минералов / Г. Браун. - М.: Мир, 1965. - 600с.

67. Thend B.K. Formation and properties of clay-mineral complexes / B.K Thend. - Amsterdam. Elsevier, 1979. – 112p.

68. Горбунов Н.И. Высокодисперсные минералы и методы их изучения / Н.И. Горбунов. - М.: Госхимиздат, 1963. - 402с.

69. Куповский Е.Г. Особенности строения и физико-химические свойства глинистых материалов / Е.Г. Куповский. - М.: Химия, 1966. – 158с.

70. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии / Д.А. Фридрихсберг. - Л.: Химия, 1974. - 350с.

71. Жупова А.И. Ионнообменное взаимодействие четвертичных алкиламмониевых катионов с Na, Ca формами монтмориллонита / А.И. Жупова, Н.В. Вдовенко, Л.Е. Калашникова // Укр. Химический журнал, 1975. - т. 41. - №7. - с. 696-699.
72. Alexandre M. Polymer layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials / M. Alexandre, Ph. Dubois // Mater. Sci. and Eng., 2000. - v.28. - p.1-63.
73. Антипов Е.М. Структура и деформационное поведение нанокомпозитов на основе полиэтилена низкой плотности и модифицированных глин / Е.М. Антипова, М.А. Гусева, В.А. Герасин, Ю.М. Королев, А.В. Ребров, Н.Р. Fisher, И.В. Разумовская // Высокомолекулярные соединения. А. 2003. - т. - 45. - №11. - с. 1874-1884.
74. Антипов Е.М. Структура и деформационное поведение нанокомпозитов на основе полипропилена и модифицированных глин / Е.М. Антипов, А.А. Баранников, В.А. Герасин, Б.Ф. Шклярчук, Л.А. Цамалашвили, Н.Р. Fisher, И.В. Разумовская // Высокомолекулярные соединения. А. 2003. - т. 45. - №11. - с. 1885-1899.
75. Ковалева Н.Ю. Синтез нанокомпозитов на основе полиэтилена и слоистых силикатов методом интеркаляционной полимеризации / Н.Ю. Ковалева, П.Н. Бревков, В.Г. Гринев, С.П. Кузнецов, И.В. Позднякова, С.Н. Чвалун, Е.А. Синевич, Л.А. Новокшенова // Высокомолекулярные соединения. А. 2004. - т. 46. - №6. - с. 1045-1051.
76. Иванчев С.С. Получение нанокомпозитов гидролизом алкоксиланов в матрице полипропилена / С.С. Иванчев, А.М. Меш, N. Reicheet, С.Я. Хайкин, А. Hesse, С.В. Мякин // Высокомолекулярные соединения. А. - т. 44. - №6. - с. 996-1001.
77. Евсикова О.В. Синтез, набухание и адсорбционные свойства композитов на основе полиакриламидного геля и бентонита натрия / О.В. Евсиков, С.Г. Стародубцев, А.Р. Хохлов // Высокомолекулярные соединения. А. 2004. -

т.44. - №5. - с. 802-808.

78. Yoshi M. Polybutylene Terephthalate/High-Density Polyethylene Alloys. 1. Morphological Studies / M. Yoshi, A. Misra, S. Maiti // Y. of Applied Polym Sci. 1991. - v.43. -p.311-318.

79.Yoshi M. Polybutylene Terephthalate/High-Density Polyethylene Alloys. 2. Mechanical properties and Rheology / M. Yoshi, A. Misra, S. Maiti // Y. of Applied Polym Sci. 1992. - v.45.- p.1837-1847.

80.Hasegawa N. Preparation and mechanical properties of propylene – clay hybrids using a metallic anhybride - modified polypropylene Oligomer / N. Hasegawa, M. Kawasumi, M. Kato, A. Usuki, A. Okada // Y. of Applied Polym Sci. 1998.- v.67. -p.87-92.

81. Manias E. Polypropilene / Montmorillonite Nanocomposites Review of the synthetic / E. Manias,A. Touni, L. Wu, K. Strawhecker, B. Lu and T.S. Chang // Routes and Material Properties. Chem. Mater. 2001. - v.13. - p.3516-3523.

82.Дубникова И.Л.Влияние типа углеродного нанонаполнителя на структуру и свойства композиций на основе полипропилена /И.Л. Дубникова, Е.В. Кувардина, В.Г. Крашенинников, С.М. Ломакин, И.А. Чмутин, С.П. Кузнецов, Е.А. Синевич, С.С. Абрамчук // Сборник тезисов "Полимеры 2010". Москва, 2-4 марта 2010. –с. 148.

83.Dubnikova I.L. The effect of multiwalled carbon nanotube dimensions on the morphology, mechanical, and electrical properties of melt mixed polypropylene-based composites / I.L. Dubnikova, E.V. Kuvardina, V.G. Krashennnikov, S.M. Lomakin, I.A. Tchmutin, S.P. Kuznetsov // Journal of Applied Polymer Science. 2010. - v.117. -p.259-272.

84. Дубникова И.Л. Структура и свойства композиционных материалов на основе изотактического полипропилена и углеродных нанонаполнителей разных типов /И.Л. Дубникова, Е.В. Кувардина, В.Н. Кулезнев, В.Г. Крашенинников, С.М. Ломакин, И.А. Чмутин, С.П. Кузнецов, С.С. Абрамчук, Е.А. Синевич // Тезисы докладов. ПятаяВсероссийскаяКаргинскаяконференция

«Полимеры - 2010».Москва, 21-25 июня 2010. –с. 46.

85.Kuvarina E.V. The effect of carbon nanofiller type on the morphology, mechanical and functional properties of the PP-based nanocomposites /E.V. Kuvarina, I.L. Dubnikova, V.G. Krashennnikov, S.M. Lomakin, I.A. Tchmutin, S.P. Kuznetsov, S.S. Abramtchuk, E.A. Sinevich // Proceedings 14-th International Conference Polymeric Materials, September 15-17, Germany, Halle (Saale), 2010. - p.237.

86. Берлин А.А. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология /А.А. Берлина.- СПб.: Профессия, 2008. - 557с.

87. Наноккомпозиты –материалы на заказ New Scientist. 18 September 2004. - p.18.

88. Козинкин А.В. Кластеры в полимерной матрице. 2. Исследование состава и строения железосодержащих кластеров в полиэтиленовой матрице /А.В. Козинкин, В.Г. Власенко, С.П. Губин, А.Т. Шуваев, И.А. Дубовцев // Неорганические материалы, 1996. - т.32. - №4. - с.422-428.

89. Teng X. Synthesis of magnetic nanocomposites and alloys from platinum-iron oxidecore-shell nanoparticles / X. Teng, H. Yang // Nanotechnology 16 (2005). - p.554-561.

90. Кособудский И.Д.Новый тип металлополимеров - металлические кластеры в полимерных кластерах / И.Д. Кособудский, С.П. Губин // Высокомолекулярные соединения. 1985. -т. 27. - № 3. -с.689-695.

91. Kraus W., Nolze G. “PowderCell for Windows”, version 2.4. // Federal Institute for Materials Research and Testing, Berlin, Germany (1999).

92.Hanawalt J.D. et al. Chemical Analysis by X-Ray Diffraction. // Anal. Chem. 10. 457 (1938).

93. ICDD 064923, PDF 4-802. / <http://www.icdd.com/products/pdf4>.

94. Бабичев А.П. Физические величины /А.П. Бабичев, Н.А. Бабушкина, А.М. Братковский. Справочник.- М.,Энергоатомиздат, 1991. –с.1232

95. Нефедов В.И. Использование К β 5 – линии переходного металла для ана-

- лиза электронного строения и геометрической структуры комплексных соединений / В.И. Нефедов, Э.З. Курмаев, М.А. Порай-Кошиц, С.А. Немнонов, Г.В. Цинцадзе // Журнал структурн. Химии. 1972. -т.13. - № 4. -с.637-643.
96. Richardson W.H. Bayesian – based interative method of image nestoration // J. Opt. Soc. Amer, 1972. -v.62. -p.55-59.
97. Кособудский И.Д. Исследование фазового состава композитов на основе наночастиц железа в смешанной матрице N-парафина и полиэтилена высокого давления / И.Д. Кособудский, В.П. Севостьянов, Г.Ю. Юрков // Известия вузов. Химия и хим. технология, 2000. -т.43. - № 1. -с.21-29.
98. Губин С.П. «Безлигандные» металлические кластеры в инертных полимерных матрицах /С.П. Губин, И.Д. Кособудский, С.П. Пискорский и др. //ДАН СССР. 1981. -т.260. - № 3. - с.655-658.
99. Губин С.П. Однофазные металлополимеры /С.П. Губин, И.Д. Кособудский // ДАН СССР. 1983. -т.273. - № 3. - с.1155-1158.
100. Губин С.П. Новые металлополимеры – металлические кластеры в полимерной матрице /С.П. Губин, И.Д. Кособудский, С.П. Пискорский и др. // Высокомолекулярные соединения, 1985. - № 4. – с.689-695.
101. Ушаков Н.М. Электрофизические и диэлектрические свойства железосодержащих нанокомпозитов /Н.М. Ушаков, К.В. Запис, И.Д. Кособудский // Письма в ЖТФ, 2003. - т.29. - № 22. - с.29-32.
102. Морохов И.Д. Физические явления в ультрадисперсных средах / И.Д. Морохов, Л.И. Трусов, В.Н. Лаповок. - М.: Энергоатомиздат, 1984. – с.224.
103. Юрков Г.Ю. Наночастицы меди в полиэтиленовой матрице / Г.Ю. Юрков, А.В. Козинкин, Т.И. Недосейкина и др. // Известия РАН. Неорганические материалы, 2001. - № 11. - с.54-62.
104. Wolf E.L. Nanophysics and Nanotechnology: An Introduction to Modern Concepts in Nanoscience. –Weinheim // WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2004.-p174.
105. Poole C.P., Owens F.J. Introduction to nanotechnology. –Hoboken, New Jer-

sey: John Wiley & Sons, Inc., 2003. -p201.

106 Handbook of Nanotechnology / Ed. B.Bshushan. –Berlin. Heidelberg, New York: Springer-Verlag, 2004. -p1258.

107. Рыжонков Д.И. Наноматериалы: учебное пособие / Д.И. Рыжонков, В.В. Левина, Э.Л. Дзидзигури - 2-е изд. - М.: БИНОМ, 2010. –с.365.

108. Ушаков Н.М. Электрофизические и диэлектрические свойства железосодержащих нанокомпозитов / Н.М. Ушаков, К.В. Записис, И.Д. Кособудский // Письма в ЖТФ, 2003. - т.29. - № 22. -с.29-32.

109. Ушаков Н.М. Оптические свойства металлополимерных нанокомпозитов / Н.М. Ушаков, В.И. Кочубей, К.В. Записис, И.Д. Кособудский // Оптика и спектроскопия, 2004. -т.96. - № 5. -с.874-879.

110. Записис К.В. Наночастицы оксидов металлов в полиэтиленовой матрице / К.В. Записис, И.Д. Кособудский, Н.М. Ушаков, М.Н. Журавлева // Вестник СГТУ, 2004. - № 2 (3). -с.8-14.

111. Швачко О.В. Исследование электронного и атомного строения наночастиц железо-платина в матрице полиэтилена / О.В. Швачко, А.В. Козинкин, В.Г. Власенко, И.В. Пирог, Г.Ю. Юрков // Неорганические материалы, 2009. - с.1-12.

112. Гладышев Г.П. Стабилизация полимеров в присутствии высокодисперсных металлов с дефектной структурой / Г.П. Гладышев, А.К. Микитаев, Н.И. Машуков // Высокомолек. соед., 1986. -т. 28Б. - № 1. -с.62-65.

113. Борукаев Т.А. Стабилизация и модификация полибутилентерефталатов различными добавками / Т.А. Борукаев, А.К. Микитаев, Н.И. Машуков // РХТУ им. Менделеева, 2002. –с.80.

114. Хашхожев Э.Р. Трактровка механизмов упрочнения и повышения огнестойкости нанокомпозитов на основе полиэтилена и ультрадисперсных частиц Fe/FeO в рамках теории нецепной стабилизации / Э.Р. Хашхожев, М.Л. Шериева, Н.И. Машуков // Пласт. массы., 2008. - № 11. - с.38-40.

115. Машуков Н.И. Структура и свойства полиэтилена высокой плотности,

- модифицированного высокодисперсной смесью Fe/FeO // Н.И. Машуков, Г.П. Гладышев, Г.В. Козлов // Высокомолекулярные соединения, А.1991. - т.33. - №12. - с.2538-2546.
116. Гладышев Г.П. О механизмах деструкции и стабилизации полимеров / Г.П. Гладышев, О.А. Васнецова, Н.И. Машуков // Журнал ВХО им. Д.И.Менделеева, 1990. - №5, - с.575-579.
117. Васнецова О.А. Стабилизация полимеров и лекарственных препаратов акцепторами кислорода / О.А. Васнецова // Диссертация доктора химических наук. ММА им. Сеченова, 1988. – с.286.
118. Машуков Н.И. Стабилизация и модификация ПЭВП акцепторами кислорода / Н.И. Машуков // Диссертация доктора химических наук. М.: РХТУ им. Д.И.Менделеева, 1991. – с.422.
119. Gladyshev C.P. Theory of Stabilizing thermally stable polymers / Gladyshev C.P. Y. Polym. Sci., 1976. -v.14. -p.1753-1759.
120. Машуков Н.И. Макродинамические эффекты в полимерных нанокompозитах как следствие взаимовлияния компонентов гетерофазной системы / Н.И. Машуков // Новые полимерные композиционные материалы, материалы X международной научно-практической конференции. Нальчик, 2014. – с.186.
121. Шефтель В.О. Вредные вещества в пластмассах / В.О. Шефтель. Справочное издание, – М.: Химия, 1991. – с.544.
122. Шефтель В.О. Токсикология полимерных материалов / В.О. Шефтель, Н.Е. Дышиневич, Р.Е. Сова. - К.: Здоровья, 1988. – с.216
123. Мальцев Д. К. Изучение структуры и свойств композитов на основе полиэтилена высокой плотности и наночастиц серебра. E-mail: block44@mail.ru.
124. Антисептический полимерный материал и изделия из него / патент РФ № 2345105.
125. Бородатов А.И. Пластмасса, обладающая бактерицидными и ароматическими свойствами / Патент на изобретение (UA) заявка: 2002100607/04.

Опубликована: 10.07.2004.

126.Ревина А.А. Материал с полифункциональной активностью на основе открыто-пористого полиэтилена, содержащий наночастицы серебра, и способ его получения /А.А. Ревина, Г.В. Ширяева, Н.П. Челнаков. Патент РФ № 2357784).

127.Химченко Ю.И.Способ получения металлополимеров серебра /Ю.И. Химченко, Л.С.Радкевич, Э.М.Натансон. Патент SU № 364649:

128.Асеева А.М. Горение полимерных материалов / А.М. Асеева, Г.Е. Заиков. - М.: Химия,1981. –с.280.

129.Кодолов В.И. Горючесть и огнестойкость полимерных материалов / В.И. Кодолов. - М.: Химия, 1976. –с.157.

130.Кодолов В.И. Замедлители горения полимерных материалов / В.И. Кодолов. - М.: Химия, 1980. –с.274.

131.Flame retardant polymer composition with improved mechanical propertiesUnited States Patent. № 8618207.

132.Берлин А. А. Горение полимеров и полимерные материалы пониженной горючести / А.А. Берлин. Соросовский образовательный журнал, 1996. - №9. - с.57-63.

133. WattsP.C.P. Carbonnanotubesaspolymerantioxidants / P.C.P. Watts, P.K. Fearon, W.K. Hsu, N.C. Billingham, H.W. Kroto, D.R.M. Walton// JournalofMaterialsChemistry, 2003.–vol. 13. -issue 3. -p.491-495.

134. Yang J. Morphology, thermal stability, and dynamic mechanical properties of atactic polypropylene/carbon nanotube composites /J. Yang, Y. Lin, J.Wang, M. Lai, J. Li, J. Liu, X. Tong, H. Cheng // Journal of Applied Polymer Science, 2005.-vol. 98.-issue 3. -p.1087-1091.

135.Kashiwagi T.Thermal and Flammability Properties of Polypropylene/ T. Kashiwagi, E. Grulke, J. Hilding, K. Groth, R.Harris, K. Butler, J. Shields, S.Kharchenko, J. Douglas. Carbon Nanotube Nanocomposites // Polymer, 2004.-vol. 45. -p.4227-4239.

136. Kashiwagi T. Thermal Degradation and Flammability Properties of Polypropylene-Carbon 140 Nanotube Composites / T. Kashiwagi, E. Grulke, J. Hilding, K. Groth, R.Harris, K. Butler, J. Shields, S. Kharchenko, W. Awad., J. Douglas // *Macromolecular Rapid Communication*, 2002.-vol. 23. - p.761-765.
137. Beyer G. Short communication: Carbon nanotubes as flame retardants for polymers / *Fire and Materials*, 2003.-vol. 26.-issue 6. -p.291-293.
- 138.Gao F. A mechanistic study of fire retardancy of carbon nanotube/ethylene vinyl acetate copolymers and their clay composites / F. Gao, G.Beyer, Q. Yuan // *Polymer Degradation and Stability*, 2005.-vol. 89.-issue 3. -p.559-564.
139. Шокумова Л.Х. Огнестойкость нанокомпозитов на основе ПЭВП / Л.Х. Шокумова, Э.Р. Хашхожев, Н.И. Машуков // *Материалы I – Всероссийской научно-технической конференции «Наноструктуры в полимерах и полимерные нанокомпозиты»*. - Нальчик.: КБГУ, 2007. - с.151-154.
- 140.Шокумова Л.Х. Усиленный многокомпонентный нанокомпозит с повышенной огнестойкостью на основе полиэтилена высокой плотности /Л.Н. Шокумова, Э.Р. Хашхожев, Н.И. Машуков // *Материалы I – Всероссийской научно-технической конференции «Наноструктуры в полимерах и полимерные нанокомпозиты»*. – Нальчик.:КБГУ, 2007. - с.162-165.
- 141.Шокумова Л.Х. Реологические и механические свойства самозатухающих композитов ПЭНД / Л.Н. Шокумова, А.В. Таов, Э.Р. Хашхожев, В.А. Ортанова, Н.И. Машуков // *Материалы I – Всероссийской научно-технической конференции «Наноструктуры в полимерах и полимерные нанокомпозиты»*. - Нальчик.:КБГУ, 2007. - с.144-147.
142. Шокумова Л.Х. Трактовка механизмов упрочнения и повышения огнестойкости нанокомпозитов на основе полиэтилена и ультрадисперсных частиц Fe/FeO в рамках теории нецепной стабилизации / Л.Х. Шокумова, Э. Р. Хашхожев, М.Л. Шериева, З.Л. Бесланеева, Н.И. Машуков // *Пластические массы*. - Москва.: 2008. - № 11. - с.38-40.
- 143.Полипропилен и сополимеры пропилена / ТУ 2211-008-50236110-2006.

144. Ельцин С.А. Диссертация кандидата химических наук. /С.А. Ельцин. М.: МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1989. – с.125
145. Малкин А.Я. Методы измерения механических свойств полимеров / А.Я. Малкин, А.А. Аскадский, В.В. Коврига. – М.: Химия, 1978. – с.336.
146. Шетов Р.А. Влияние ангармонизма межатомных связей на механическое поведение полимеров в условиях ударного нагружения /Р.А. Шетов //Диссертация кандидата физико-математических наук. Нальчик, 1990. – с.176.
147. Алтуева А.М. Сравнительный анализ свойств газофазного ПЭВП и нового класса полиэтиленов PERT для производства труб /А.М. Алтуева, Г.Б. Шустов, Н.И. Машуков // Известия Кабардино-Балкарского Государственного Университета, Нальчик-2015. - том V. - №6. -с.79-81.
148. Рамбиди Н. Г. Структура и свойства наноразмерных образований. Реалии современной нанотехнологии /Н.Г. Рамбидин. -Долгопрудный: Интеллект, 2011.–с.375.
149. Алтуева А.М. Сравнительный анализ термических свойств модифицированных ПЭВП для производства металлопластиковых труб / А.М. Алтуева, Н.И. Машуков, Г.Б. Шустов //Новые полимерные композиционные материалы, материалы XI международной научно-практической конференции. Нальчик, 2015. –с.12.
150. Алтуева А.М. Модификация ПЭВП трубных марок / А.М. Алтуева, Н.И. Машуков, Г.Б. Шустов // Известия Кабардино-Балкарского Государственного Университета, Нальчик-2016.- том VI.- № 1. - с.10.
151. Канцельсон М.Ю. Полимерные материалы. Свойства и применение /М.Ю. Канцельсон, Г.А. Балаев. Справочник. Л.: Химия, 1982.– с.382.
152. Калинин Э.Л. Выбор пластмасс для изготовления и эксплуатации изделий / Э.Л. Калинин, М.Б. Саповцева. Справочник. Л.: Химия, 1987. – с.416.
153. Алтуева А.М. Механизмы трансформации макродинамических термических эффектов в полимерных наноккомпозитах / А.М. Алтуева, Н.И. Машуков

// Известия Кабардино-Балкарского Государственно Университета, Нальчик – 2014. - том IV. - № 6. - с.25.

154. Машуков Н.И. Интерпретация механизмов упрочнения и повышения огнестойкости нанокompозитов на основе ПЭВП и ультрадисперсных частиц Fe/FeO /Н.И. Машуков, Э.Р. Хашхожев, Л.Х. Шокумова // Известия КБНЦ РАН, Нальчик, 2008. - № 3. - с.17-122.

155. Машуков Н.И. К вопросу о термодинамике термического разложения оксалата железа (II) / Н.И. Машуков, С.А. Ельцин // Материалы научно-технической конференции по ВМС. Нальчик, 1986. - с.26-28.

156. Краузе С. Совместимость в системах полимер-полимер / Полимерные смеси // Под ред. Д. Пола и С. Ньюмена. М.: Мир, 1981. -т.1. - с.26-138.

157. Полиолефины. <http://www.lyandellasele.com/PolyolefinesN>.

158. Горбунова И.Ю., Кербер М.Л. Модификация кристаллизующихся полимеров. // Пластические массы, 2000. – № 9. – с. 7-11.

159. Плохоцки А. Смеси полиолефинов: реология, смешение в расплаве и применение. Совместимость в системах полимер-полимер / Полимерные смеси // Под ред. Д. Пола и С. Ньюмена. М.: Мир, 1981. -т.1. - с.339-390.

160. Алтуева А. М. Механические свойства модифицированных смесей полиэтиленов / А.М. Алтуева, Н.И. Машуков // Материалы международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «ПЕРСПЕКТИВА - 2016». - с.10-13.

161. Екимов А.И. Свойства инженерных термопластичных композиций как функция реакционной способности составляющих /А.И. Екимов, И.Л. Айзинсон //Пластические массы, 2006. – № 10. – с.18-22.

162. Алтуева А.М. Криогенные свойства полипропиленов с контролируемой реологией / А.М. Алтуева, Т.Р. Канцалиев, К.А. Балкаров, Э.Р. Тхакахов, Н.И. Машуков // Пластические массы, 2013. - №2. – с.3-5.

163. Akzo Nobel Polymer Chemicals BV Amerfoort.The Netherlands.polymerchemicals.nl.@akzonobel-pc.com.

164. Волков А.М. Минералонаполненные композиции полипропилена. Возможность совершенствования свойств малыми добавками компотибиллизаторов / А.М. Волков, И.Г. Рыжиков, А.И. Агафонова, С.Н. Днепровский, А.В. Старыгин, Г.В. Билукова, З.Ф. Крупенко // Пластические массы, 2004. – № 5. – с.18-32.
165. Алтуева А.М. Криогенные свойства ПП с контролируемой реологией / А.М. Алтуева, К.А. Балкаров, Ж.М. Тохаев, Т.Р. Канцалиев // Перспективные инновационные проекты молодых ученых. Материалы III Всероссийской конференции студентов, аспирантов и молодых ученых, г. Нальчик, 2013. – с.10.
166. Алтуева А. М. Разработка самозатухающих полимерных композиционных материалов на основе полипропиленов и полифосфатов аммония / А.М. Алтуева, Н.И. Машуков, З.М. Тхагапсоева // Материалы студенческой научной конференции «ПРОРЫВ - 2014». -т.1. - с.69.
167. Келли А. Композитные материалы // Наука производству, 2007. - № 2. - с.1-9.
168. Мурашов Р. Полимерные трубы для внешних коммуникаций. //Строительная инженерия, 2005. - №2. - с.1-8.
169. Алтуева А. М. Полиэтилен марки PERT с повышенными бактерицидными свойствами / А. М. Алтуева, Н.И. Машуков, З.М. Тхагапсоева // Материалы международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «ПЕРСПЕКТИВА - 2015». – с.77 стр.
170. Алтуева А.М. Термические характеристики полимерных композиций на основе ПЭВП марки PE6FFc бактерицидными свойствами /А.М. Алтуева, Н.И. Машуков // Материалы международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «ПЕРСПЕКТИВА - 2016». – т.1. - с.6-10.
171. Машуков Н.И. Стойкость к растрескиванию модифицированных ПЭНД / Н.И. Машуков, А.К. Микитаев, В.А. Крупин // Пластические массы, 1991. -

№11. - с.91-171.

172. Алтуева А.М. Многокомпонентные нанокompозиты на основе ПЭВП с мультифункциональными свойствами / А.М. Алтуева, Н.И. Машуков // Новые полимерные композиционные материалы, материалы XI международной научно-практической конференции. Нальчик, 2016. –с.13.

173. Алтуева А.М. Свойства нанокompозитов на основе газофазного ПЭВП и углеродных нанотрубок / А.М. Алтуева, Н.И. Машуков, Г.Б. Шустов, Маламатов А.Х. // Новые полимерные композиционные материалы, материалы XII международной научно-практической конференции. Нальчик, 2016. – с.19.

174. Иванов Д.А. Особенности кристаллизации полиэтилена в присутствии многослойных углеродных нанотрубок / Д.А. Иванов, А.Ю. Огнев // Christopher Y. Li, Matthieu De-faux. Научный вестник НГТУ, 2011. - № 3. - с.127-137.

175. Гориловский М.И. Исследование кристалличности и термостабильности в трубах, полученных из видов полиэтиленов / М.И. Калугина, А.Н. Иванов, Ф.К. Сатдинова // Пластмассы, 2005. - №4. - с.9-12.

176. Кочнев А.М. Термический анализ полимеров/ А.М. Кочнев, С.С. Галибе-ев, Д.Д. Исхакова и др. Казан. гос. технол. ун- т.: Казань, 2007. –с.37.

177. Muñoz-Bonilla A. Polymeric materials with antimicrobial activity/A. Muñoz-Bonilla, M. Fernandez-Garcia// Progress Polymer Sci, 2012. - V.37. - P. 281-339.

178. Xiu Z. , Zhang Q., Puppala H.L., Colvin V.L., Alvarez P.J.J. Negligible Particle-Specific Antibacterial Activity of Silver Nanoparticles// Nano Lett, 2012. - V.12. -P.4271-4275.

179. Алтуева А. М. Полиэтилен марки PERT с повышенными бактерицидными свойствами / А.М. Алтуева, Н.И. Машуков, З.М. Тхагапсоева // Материалы международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «ПЕРСПЕКТИВА - 2015», -с.77.

180. Алтуева А. М. Термические характеристики полимерных композиций на основе ПЭВП марки PE6FE с бактерицидными свойствами / А.М. Алтуева, Л.

З. Блиева, Н.И. Машуков // Материалы международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «ПЕРСПЕКТИВА - 2016», -с.6-10.

181. Нанотехнологии. Под ред. Ю. Д. Третьякова. - 2-е изд. М.: Физматлит. 2010, -с.366 с.

182. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. М.: Физматлит, 2007. –с.416.

183. Белоусов В.Н. Применение дислокационных аналогий для описания процесса текучести в кристаллизующихся полимерах / В.Н. Белоусов, Г.В. Козлов, Н.И. Машуков, Ю.С. Липатов // Докл. РАН, 1993. - Т.328. - № 6. -с.706-708.

184. Способ получения композита полимер/углеродные нанотрубки. Патент на изобретение №: 2495887 / Якемсева Марина Викторовна, Усольцева Надежда Васильевна, Гаврилова Анна Олеговна, Кувшинова Софья Александровна, Койфман Оскар Иосифович, Васильев Денис Михайлович, Кузнецов Виктор Борисович.