

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ  
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«КАБАРДИНО-БАЛКАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
им. Х. М. БЕРБЕКОВА»**

---

*На правах рукописи*

*Аль Хауляни Ясер Файсал Мохаммед*

**МОРФОЛОГИЯ И МАКРОСКОПИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ  
НАНОМОДИФИЦИРОВАННЫХ СМЕСЕЙ ИЗОПРЕНОВОГО  
ЭЛАСТОМЕРА С ПОЛИЭТИЛЕНОМ НИЗКОЙ ПЛОТНОСТИ**

*02.00.06 – высокомолекулярные соединения*

**ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Научный руководитель –  
доктор технических наук, профессор  
**Карамурзов Барасби Сулейманович**

**Нальчик – 2016**

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
ГЛАВА 1. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ	
МОРФОЛОГИИ, СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ	
НАНОМОДИФИЦИРОВАННЫХ СМЕСЕЙ ПОЛИМЕРОВ.....	11
1.1. Морфология и свойства смесей эластомеров с термопластами.....	11
1.2. Особенности строения структуры и свойств дисперсно- наполненных биполимерных систем.....	14
1.3. Кинетика кристаллизации полимеров в присутствии наноаполнителей.....	20
1.4. Кристаллизация и свойства наномодифицированных смесей полимеров при деформации.....	29
Выводы к главе 1.....	34
ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	35
2.1. Обоснование выбора объектов исследования.....	35
2.2. Характеристика объектов исследования.....	36
2.3. Технология приготовления полимерных композитов.....	41
2.4. Метод растяжения для изучения деформационно-прочностных свойств полимеров.....	44
2.5. Методы исследования структуры полимеров.....	46
2.5.1 Оптическая микроскопия.....	46
2.5.2 Сканирующая электронная микроскопия.....	47
2.5.3. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия.....	47
2.5.4. Инфракрасная спектроскопия.....	48
2.5.5. Дифференциальная сканирующая калориметрия.....	50
2.5.6. Лазерный дифракционный анализ размера частиц.....	50
2.6. Исследование физических свойств.....	50
2.6.1. Определение плотности методом гидростатического	

взвешивания.....	50
2.6.2. Изучение релаксации напряжения при больших деформациях.	51
2.6.3. Метод краевого угла смачивания для определения поверхностного натяжения.....	52
2.6.4. Диэлектрический метод исследования.....	53
Выводы к главе 2.....	54
ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ И СТРУКТУРЫ НАНОМОДИФИЦИРОВАННЫХ СМЕСЕЙ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ СКИ-3/ПЭНП.....	55
3.1. Анализ распределения по размерам частиц алюминия и сажи....	55
3.2. Исследование морфологии композитов методами оптической и электронной микроскопии.....	56
3.3. Результаты исследований структуры нанокompозитов сканирующим электронным микроскопом.....	63
3.4. Данные ИКС для композитов на основе СКИ-3/ПЭНП с наночастицами сажи и алюминия.....	74
3.5. Энтальпия плавления и фазовые переходы в наномодифицированных смесях полимеров на основе СКИ-3 / ПЭНП.....	77
Выводы к главе 3.....	81
ГЛАВА 4. РОЛЬ ПРИРОДЫ НАНОЧАСТИЦ В ФОРМИРОВАНИИ МАКРОСКОПИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК СМЕСЕЙ СКИ-3/ПЭНП	82
4.1. Исследование плотности смесей СКИ-3/ПЭНП в зависимости от концентрации и природы наночастиц.....	82
4.2. Поверхностные свойства нанокompозитов на основе СКИ-3 и ПЭНП.....	84
4.3. Изучение диэлектрических характеристик наноуполненных смесей СКИ-3/ПЭНП.....	87
4.4. Особенности температурной зависимости разрывного	

напряжения саженарполненной смеси СКИ-3/ПЭНП.....	92
Выводы к главе 4.....	96
<b>ГЛАВА 5 ДЕФОРМАЦИОННО-ПРОЧНОСТНЫЕ СВОЙСТВА</b>	
<b>НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ СКИ -3 и ПЭНП.....</b>	<b>98</b>
5.1. Диаграммы напряжение – деформация саженарполненных композигов на основе СКИ-3 и ПЭНП.....	98
5.2. Прочность и деформация композигов на основе СКИ- 3 и ПЭНП с малыми добавками алюминия.....	100
5.3. Напряжение и деформация при разрыве полимерных композигов в зависимости от концентрации наночастиц.....	102
5.4. Модуль упругости и коэффициент усиления полимерных композигов.....	106
5.5. Релаксация напряжения эластомера СКИ-3, наполненного частицами алюминия.....	111
5.6. Подбор функциональных зависимостей $\sigma$ от $\varepsilon$ методом наименьших квадратов и расчет работы разрушения по экспериментальным данным.....	112
Выводы к главе 5.....	118
<b>ВЫВОДЫ.....</b>	<b>120</b>
Литература.....	121
Приложения.....	138

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность темы исследования.** Полимерные композиционные материалы (ПКМ) находят широкое применение в быту и в промышленности, благодаря комбинации свойств, не присущих исходным материалам в отдельности. Важное значение имеют твердые дисперсные наполнители в полимерных смесях на основе синтетических каучуков, характеризующихся низким межмолекулярным взаимодействием.

Наполненные полимерные смеси являются гетерофазными, многокомпонентными системами, состоящими из непрерывной полимерной матрицы и усиливающих фаз – второго полимера и низкомолекулярного наполнителя. В качестве наполнителя могут использоваться дисперсные минеральные или органические частицы (мел, тальк, технический углерод, каолин, порошки металлов, древесная мука и другие); непрерывные неорганические или органические волокна (стеклянные, борные, базальтовые, металлические, углеродные, органические, полимерные); а также смеси нерастворимых полимеров, в которых частицы одного полимера распределены в матрице другого полимера. По функциональным значениям наполнители классифицируют по способности модифицировать механические свойства, огнестойкость, морозостойкость, электромагнитные свойства, поверхностные свойства, улучшать перерабатываемость, придавать необходимый цвет [1-9].

Максимальная реализация потенциала полимерной матрицы и модифицирующих компонентов в композитах возможна при наличии оптимальной адгезии и взаимодействии компонентов [10].

Любая твердая частица, введенная в полимерную матрицу, является концентратором напряжений при воздействии внешней нагрузки. Эта проблема решалась уменьшением размера частиц, приводящем к увеличению удельной поверхности, адсорбционной способности наполнителя и созданию прочной связи на границе раздела частица – матрица. При добавлении наноразмерной частицы полистирола в матрицу некристаллизующегося, малопрочного полибутадиенового эластомера прочность материала повышается в 7-10 раз [4].

Огромная удельная поверхность в несколько сотен м<sup>2</sup>/г и значительная адсорбционная поверхность нанонаполнителей, приводят к тому, что более половины объема матричного полимера оказывается в адсорбционном слое 0,5 % объемного содержания наноразмерного наполнителя. С этим связан эффект малых добавок наночастиц, оптимальное добавление которых может быть в пределах десятых и сотых долей объемных процентов [4].

В полимерных композитах на основе полярных, некристаллических поливинилхлорида (ПВХ) и бутадиен-акрилонитрильного эластомера (СКН-26) с малыми добавками наноразмерных частиц сажи и алюминия (~ 0,23 масс.%) нами были обнаружены [11, 12] значительные повышения прочности и модуля упругости.

В связи с этим представлял интерес модификации наночастицами кристаллизующихся полимерных композитов: изопренового эластомера (СКИ-3) и полиэтилена низкой плотности (ПЭНП). СКИ-3 широко применяется в кабельной и автомобильной промышленности, но, как и многие каучуки, обладает низкой когезионной прочностью, плохой перерабатываемостью. Для устранения указанных недостатков и повышения значения макроскопических характеристик используются различные наполнители. Выяснение механизма воздействия наноразмерных наполнителей на структуру и морфологию смесей кристаллизующихся полимеров в настоящее время является актуальной задачей.

**Цель работы:** выявление особенностей влияния малых добавок наночастиц сажи и алюминия на структуру, морфологию и свойства полимерных смесей на основе изопренового эластомера и полиэтилена низкой плотности.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи:**

- модифицирование СКИ-3 и смесей СКИ-3/ПЭНП малыми добавками наночастиц сажи и алюминия;
- изучение морфологии, полученных композитов прямыми методами исследования;

- выяснение роли наноразмерных наполнителей в формировании кристаллической структуры композитов по данным дифференциальной сканирующей калориметрии;
- выявление ориентационных эффектов изменения кристаллической фазы смесей под действием растягивающей силы;
- исследование деформационно-прочностных свойств смесей полимеров в широком интервале температур и анализ диаграмм напряжение – деформация;
- исследование процессов релаксации напряжения при больших деформациях;
- расчет коэффициентов упрочнения полимерных композитов наноразмерными наполнителями.
- изучение диэлектрических свойств, поверхностных характеристик и плотности объектов исследования.
- статическая обработка данных и расчет удельной работы разрушения.

**Методы исследования.** Исследования структуры и морфологии композитов в работе проводились методами дифференциальной сканирующей калориметрии, инфракрасной и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, оптической и растровой электронной микроскопии. Размеры частиц алюминия и сажи определяли лазерным анализатором Fritsch Analysette-22 Nanotech. Плотность образцов – гидростатическим методом. Поверхностное натяжение рассчитывали по значению краевого угла смачивания (методом «нейтральной капли»), деформационно-прочностные свойства – растяжением на разрыв. Процессы релаксации при больших деформациях исследовались на специально сконструированном и поверенном релаксометре.

**Объекты исследований.** В качестве объектов исследования были выбраны смеси на основе кристаллизующихся полимеров СКИ-3 и ПЭНП с различным содержанием наноразмерных частиц сажи и алюминия.

### **Научная новизна работы состоит в следующем:**

- впервые установлено, что малые добавки наноразмерных наполнителей способствуют кристаллизации изопренового эластомера, повышая тем самым деформационно-прочностные свойства композитов на его основе;
- выявлено, что под действием растягивающей силы в наполненном изопреновом эластомере происходит ориентационная кристаллизация;
- обнаружено, что наночастицы алюминия располагаются преимущественно в межфазной области смеси СКИ-3/ПЭНП;
- установлено, что при малых содержаниях наночастиц алюминия и сажи в композите на основе СКИ-3/ПЭНП наблюдаются существенные изменения на кривых зависимостях  $\varepsilon' = \varepsilon'(c)$ ,  $\rho_v = \rho_v(c)$ , не укладывающиеся в рамки максвелл-вагнеровской поляризации;
- показано, что коэффициент усиления активных частиц сажи в изопреновом эластомере больше коэффициента усиления частиц алюминия.

**Практическая значимость.** Обнаруженное нуклеирующее действие наночастиц позволяет прогнозировать степень кристалличности полимерных композитов.

Установленные закономерности зависимости комплекса физических свойств от концентрации компонентов дисперсно-наполненной различными наполнителями смеси СКИ-3/ПЭНП дают возможность выработки рекомендаций по разработке рецептур других полимерных композитов с заданными макроскопическими характеристиками.

### **Положения, выносимые на защиту:**

- наночастицы алюминия являются инициаторами кристаллизации изопренового эластомера;
- в смеси СКИ-3/ПЭНП наноразмерные частицы сажи и алюминия распределены равномерно;
- при деформациях выше 500 % в наполненных композитах возникает ориентационная кристаллизация, приводящая к значительному повышению прочности;

- установление зависимости структуры кристаллических областей СКИ-3 от концентрации компонентов;
- сажа и алюминий обладают различным усиливающим действием в эластомере СКИ-3 и в смеси СКИ-3/ПЭНП;
- предложенные механизмы, приводящие к экстремальным изменениям электрических характеристик композита при добавлении проводящих наночастиц.

**Обоснованность и достоверность** результатов определяется использованием современного экспериментального оборудования и проверенных математических методов; хорошей согласованностью экспериментальных результатов с теоретическими данными.

**Апробация работы.** Основные результаты были представлены на: V Всероссийской научно-практической конференции молодых ученых «Наука и устойчивое развитие» (Нальчик, 2011), Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Перспектива–2013», (Нальчик, 2013); X Международной научно-практической конференции «Новые полимерные композиционные материалы» (Нальчик, 2014); Международной научно-практической конференции «Химия: состояние, перспективы развития» (Грозный, 2014), Международном междисциплинарном симпозиуме «Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовые переходы» (Нальчик – Ростов-на-Дону – Грозный – пос. Южный, 2014); VII Международной научно-технической конференции «Микро- и нанотехнологии в электронике.» (Нальчик, 2015); XII Международной научно-практической конференции «Новые полимерные композиционные материалы» (Нальчик, 2016).

**Публикации.** Основное содержание диссертации изложено в 13 работах, включая 4 статьи в журналах, рекомендованных ВАК.

**Личный вклад автора** заключается в самостоятельном определении цели и формулировке исследовательских задач, планировании и проведении большинства экспериментов; непосредственном участии в обработке

экспериментальных данных, анализе полученных результатов, подготовке докладов и публикаций. Соавторы публикаций принимали участие в анализе и обсуждении результатов. Микроскопические исследования поверхности композитов на сканирующем электронном микроскопе и лазерный анализ частиц сажи и алюминия проводились в центре коллективного пользования «Рентгеновская диагностика материалов» (ФГБОУ ВПО «КБГУ им. Х.М. Бербекова»). Дифференциально сканирующая калориметрия и инфракрасная спектроскопия проводилась в лаборатории УНИИД (ФГБОУ ВПО «КБГУ им. Х.М. Бербекова»). Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия осуществлялась на физическом факультете ФГБОУ ВПО «КБГУ им. Х.М. Бербекова».

**Структура и объем диссертации.** Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, выводов, списка использованной литературы и приложений. Работа изложена на 138 страницах машинописного текста, содержит 92 рисунка и 5 таблицы, список литературы включает 178 наименований.

# ГЛАВА 1. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ МОРФОЛОГИИ, СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ НАНОМОДИФИЦИРОВАННЫХ СМЕСЕЙ ПОЛИМЕРОВ

## 1.1. Морфология и свойства смесей эластомеров с термопластами

Композиционные материалы на основе эластомеров и термопластов изучаются довольно давно и широко применяются в промышленности. Уже в 1927 году Остромысленский И.И. запатентовал процесс изготовления упрочненного полистирола путем полимеризации раствора каучука в стироле [13]. Добавление небольшого количества каучука устраняет хрупкость термопластов, и повышает стойкость к удару [14]. Ударопрочность объясняется тем, что трещины, возникающие в матрице термопласта под действием ударной волны при встрече с частицей каучука, ветвятся и происходит множественное растрескивание, которое приводит к большой потере энергии (рисунок 1.1).

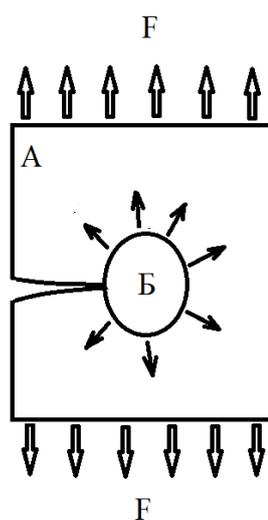


Рисунок 1.1 – Схема растрескивания трещины в смеси полимеров А и Б под действием растягивающей силы F. Стрелочками указаны направления распространения трещин

Такие материалы достаточно эластичны и поэтому переработку большинства из них осуществляют экструзией или литьем под давлением. Модификация ПЭВП бутадиен-стирольным эластомером значительно увеличивает ударную прочность [15]. Обратная же модификация, т.е. добавление нескольких процентов ПЭВП в резиновые смеси приводит к значительному повышению предела текучести невулканизированных резиновых

смесей. К аналогичному эффекту повышения когезионной прочности и модуля упругости вулканизатов приводит добавление высокостирольных смол в резиновые смеси, что широко применяется при создании подошвенных резин [16].

Морфология, структура и свойства смесей термопластов с эластомерами зависят также от режимов и технологии приготовления. Макроструктура композитов, полученных при смешении термостойкого фторкаучука с расплавом полиамида-6 (ПА), существенно отличается от структуры композитов на основе этих же полимеров, полученных традиционным для эластомеров способом в резиносмесителе или на вальцах. При смешении расплава полиамида с фторкаучуком появляются участки с пористой структурой, что обусловлено отщеплением атомов водорода и фтора от фторкаучука и образованием газообразных продуктов. Дальнейшая переработка композитов литьем под давлением или экструзией приводят к устранению пористости. При интенсивном смешении выше температуры плавления ПА-6 происходит измельчение его частиц до наноразмеров и равномерное их распределение в эластомере. [17]. Температура смешения играет немаловажное значение в формировании морфологии композитов. Смешение поливинилхлорида (ПВХ) с акрилонитрильными эластомерами СКН-18, СКН-26, СКН-40 при температуре 418 К – выше температуры стеклования ПВХ приводит к образованию микронеоднородной структуры. При смешении ниже  $T_c$  ПВХ композит получается макронеоднородным, гетерогенным, что отражается на деформационно-прочностных свойствах [18, 19].

Популярность смесей термопластов с эластомерами связана с тем, что свойства материала можно значительно менять путем смешения компонентов в различных соотношениях. Причем на концентрационной зависимости прочности для смеси ПВХ/СКН-40 наблюдается оптимум, при котором деформационно-прочностные характеристики выше аддитивных значений [20]. Композит ПВХ с нитрильными каучуками – это наиболее распространенная смесь термопластов с эластомерами, применяемая во всем диапазоне

соотношения компонентов. Добавление 10 масс. % каучука приводит к повышению прочности, ударной вязкости ПВХ и понижению предела текучести. В смеси с преобладанием эластомера термопласт приводит к повышению прочности, озоностойкости и хорошим технологическим характеристикам [15].

Смеси ПВХ с СКН образуют микрогетерогенную структуру с развитым межфазным слоем (рисунок 1.2), [12, 19, 21, 22], который определялся по профилям распределения интенсивности характеристического излучения  $K_{\alpha}C$ ,  $K_{\alpha}O$ ,  $K_{\alpha}Cl$  [21], или чаще всего косвенным методом – по температурной зависимости тангенса механических потерь [19, 23]. Даже в смесях с несовместимыми компонентами всегда имеется межфазный слой, в котором содержатся сегменты как одного полимера, так и другого. От толщины и развитости межфазного слоя зависят физические характеристики композитов. В свою очередь, переходный слой зависит от величины адгезионного взаимодействия между компонентами смеси.

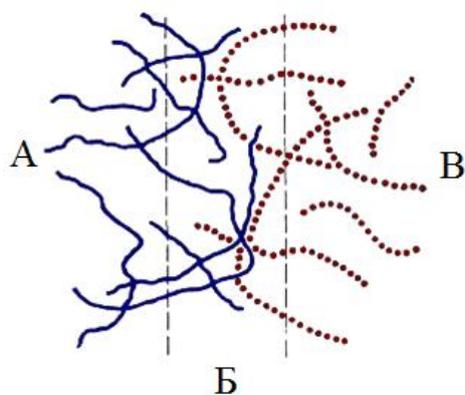


Рисунок 1.2 – Схема переходного слоя Б между двумя разнородными полимерами А и В [9]

Смешение термопластов с эластомерами способствует повышению термостойкости [24], морозостойкости [19], масло-бензостойкости, ударопрочности [25, 26], износостойкости [27] и улучшает сопротивления раздиру [28]. Композиты на основе изопренового эластомера и полиэтилена низкой плотности используется для изготовления обувных подошв [29] и шинной промышленности [30], благодаря повышенному сопротивлению к

истиранию и сопротивлению к расслоению смеси, при сохранении на высоком уровне других физико-технических показателей.

## **1.2. Особенности строения структуры и свойств дисперсно-наполненных биполимерных систем**

Полимерные смеси, модифицированные различными наполнителями, широко применяются в промышленности. Использование твердых наночастиц разной формы и химической природы в качестве наполнителей полимеров, открывает новые возможности модифицирования последних, поскольку поверхностные свойства наноразмерного вещества преобладают над объемными, отличаясь высокой поверхностной энергией и адсорбционной активностью. Благодаря сильному влиянию поверхности наночастиц на формирование структуры исходных компонентов граничных слоев полимерных матриц образуются композиционные материалы, с повышенными прочностными свойствами, износостойкостью, термостойкостью, огнестойкостью, стойкостью к действию агрессивных сред [31-35].

Наполнители разделяют условно по достигаемому эффекту на активные, т.е. усиливающие физико-механические свойства и неактивные, введение которых приводит к изменению цвета материала, снижению его стоимости, но заметного улучшения свойств материала не наблюдается [36].

По химической природе наполнители бывают минеральными (неорганическими) – мел, тальк, каолин, силикаты, порошки и оксиды металлов и органическими – древесная мука, сажа, графит, кокс, углеродные трубки и другие [37-40].

Наполнители бывают также с высокой свободной поверхностной энергией (металлы, оксиды металлов и другие неорганические наполнители) и с низкой поверхностной энергией (органические волокнистые и дисперсные наполнители). Общее требование ко всем наполнителям – это образование однородных композиций, путем диспергирования в матрице полимера и совмещения с ним [6, 41].

Небольшое содержание органических наполнителей (до 10 масс. %) повышает прочность при растяжении, модуль упругости и усталостное сопротивление ПВХ композитов на 15-25 % [42].

Деформационно-прочностные и адгезионные характеристики изопренового каучука СКИ-3 и износостойкость бутадиенового каучука, которые входят в рецептуру шин, значительно повышаются при добавлении всего 0,2 масс. % наноалмазов [43]. Наноалмазы снижают также ползучесть образцов на основе политетрафторэтилена [44]. В работе [45] показано, что введение всего 0,05-4,0 масс. % наноалмазов в эластомерные и полимерные матрицы приводит к увеличению начального модуля упругости и разрывной прочности композитов при сохранении деформационных характеристик на уровне значений, характерных для ненаполненных матриц, и улучшает триботехнические характеристики материалов.

Углеродные наполнители, введенные в полиэфиркетон, способствуют получению материала с меньшими внутренними напряжениями, возникающими при их получении и эксплуатации, благодаря уменьшению релаксационных и усадочных процессов [46].

В работе [34] исследовано влияние тонкодисперсных частиц наполнителя на показатель текучести расплава, механическую прочность, плотность ПЭВД и химическую стойкость. Установлено, что мелонаполненный материал имеет наибольший показатель текучести расплава, что говорит о легкости распределения частиц наполнителя в полимере и о лучшей технологичности этого материала. Наполненный тальком полиэтилен высокого давления, обладает высокой прочностью, термической и химической стойкостью и лучшим качеством поверхности готового изделия. В результате проведенных исследований показано, что введение минерального тонкодисперсного порошка в матрицу вторичного ПЭВД улучшает физико-механические свойства материала, придаёт ему жесткость, меньшую усадку, а также способствует удешевлению готовых изделий. Авторами отмечено, что в зависимости от назначения композиционных полимерных материалов, учета среды

эксплуатации, а также с целью экономии дорогостоящего сырья можно варьировать процентное содержание исходного сырья и получать изделия с различными физико-механическими показателями, окраской и другими эксплуатационными свойствами. Введение мелкодисперсного наполнителя в виде порошка меди марки ПМС-1 в диапазоне от 3 до 13 вес. % увеличивает прочность на основе свехвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) почти на 40 % [47].

Добавление в ПТФЭ различных нанонаполнителей повышает в сотни раз износостойкость [48]. Это позволяет создавать надежные и долговечные морозостойкие уплотнители, с высокой степенью герметичности. ПМК с нанонаполнителями, характеризуется более совершенной, мелкосферолитной структурой. Поверхностный слой материала характеризуется высокой концентрацией нанокластеров, которые координируясь друг с другом, в межсферолитных областях формируют микронные кластеры нанонаполнителей, которые выполняют роль защитного экрана, предохраняющего поверхностный слой материалов от разрушения [48].

Действие наполнителей на свойства композитов не всегда благоприятное. В работе [49] показано, что в композитах на основе сложного винилового эфира с добавлением 1, 2 и 3 весовых процентов частиц алюминия с размерами 40 нм, 1 нм и 3 нм. для всех размеров частиц модуль эластичности и прочность увеличиваются монотонно в соответствии с весовыми фракциями частиц. Однако прочность всех композитов ниже прочности чистой смолы из-за неравномерного распределения размеров частиц и агрегации частиц. Введение мелкодисперсных наполнителей в композиционные материалы на основе эпоксидных полимеров, модифицированных карбоксильными олигобутадиеновыми каучуками приводит к снижению износостойкости [27]. Величина эффекта зависит от твердости наполнителя и режима отверждения композиции. Наименьшее снижение износостойкости имеет место при использовании в качестве наполнителей микробарита и оксида алюминия.

Полимерные системы отличаются от коллоидных, тем что между двумя смешиваемыми компонентами образуется переходный (межфазный) слой, который имеет разрыхленную структуру с повышенной сегментальной подвижностью макромолекул [19, 50, 51]. Благодаря переходному слою проявляются преимущества смесевых композиций, когда в одном материале не только сочетаются свойства исходных полимеров, но и появляются новые. Поэтому проблема улучшения взаимодействия на границе раздела фаз выделилась в одно из важнейших направлений в развитии науки о смесях полимеров [52]. Одним из способов разрешения этой проблемы является введение в совмещаемые полимеры структурно-активных добавок, которые позволяют активизировать взаимодействие на границе раздела фаз и таким образом дают возможность создавать смеси с заданной фазовой структурой. Для этого наиболее эффективным и технологичным представляется введение в полимерные смеси высокодисперсных неорганических добавок, которые позволяют активизировать взаимодействие на границе раздела фаз, создавая таким образом возможность получения смеси с заданной фазовой структурой.

Большое значение имеет размер частиц наполнителя. Так как при этом увеличивается удельная поверхность порошка и его физико-химическая активность становится выше. С повышением дисперсности частиц увеличивается также объем межфазного слоя, образующегося при введении нанонаполнителя. Наименьший размер частиц достигается при содержании их в полимерной матрице до 10 –20 об. %. При такой концентрации мала вероятность укрупнения частиц, вследствие их столкновений. В противном случае образуются непрерывные фазы, что в дальнейшем приводит к обращению фаз. Молекулярная ориентация компонентов в смеси под действием активных наполнителей приводит к образованию коагуляционных структур, с различным расположением по объему образца, что отражается на характеристиках смесей. Такие структуры легко возникают в случае анизодиаметричных частиц, причем доля лиофобных участков, т.е. коагуляционных центров, должна быть невелика, иначе коагуляция привела бы

не к образованию рыхлых каркасов структурной сетки, а к созданию плотных агрегатов частиц, что способствовало бы значительному уменьшению числа свободных частиц, которых было бы недостаточно для образования пространственной сетки. Это указывает на важность степени дисперсности частиц наполнителя в полимерных композитах. Как показал П.А. Ребиндер [53], усиливающее действие на полимерную композицию оказывает образование коагуляционных структур активными наполнителями. При достаточно большой объемной концентрации наполнителя, полимер, адсорбированный в виде пленки на поверхности, может сам образовывать пространственную сетку, которая пронизывает весь объем. При малых же содержаниях наполнителя, согласно П.А. Ребиндеру, для упрочнения структуры полимерного композита необходимо образование коагуляционной сетки. Сама по себе, такая сетка малопрочная, и упрочнение достигается вследствие возникновения на ней, как на матрице, адсорбционной пленки упрочненного полимера [53].

Структурирование полимеров и их растворов введением наполнителей – это важный фактор, определяющий усиливающее действие наполнителей в полимерных композитах. С одной стороны, в результате взаимодействия частиц наполнителя друг с другом в полимерной матрице формируется определенная структура, а с другой стороны, структурообразование происходит и в самой полимерной смеси в присутствии наполнителя, когда в системе наполнителя содержится в небольшом количестве и не может образовать сплошной каркас. Однако, при этом, наполнитель воздействует как на процесс структурирования в граничных слоях и в объеме полимерной смеси, так и на протекание реакций отверждения системы [54]. Не совсем ясным остается процесс структурирования полимерных смесей в присутствии наполнителя, ведь в такой системе содержится большое число различных межфазных областей.

Металлические порошки повышают тепло- и электропроводность, магнитную восприимчивость, теплоемкость и экранирующую способность полимерных композиционных материалов. Наноразмерные частицы железа, титана, цинка, алюминия, никеля, а также их оксиды и гидроксиды при

содержании всего нескольких процентов проявляют усиливающие эффекты [55-57]. Оксидные пленки на частицах металлов в некоторых случаях удаляют, т.к. они ухудшают электрические и магнитные свойства наполненных материалов. Однако в некоторых случаях поверхность частиц специально обрабатывают силановыми аппретами в небольшом количестве (около 0,5–1 %) для более эффективного введения наполнителей [58]. Комплексные соединения, образующиеся на поверхности частиц металлов, могут также служить катализаторами процесса отверждения. Например, гидроксид и оксид алюминия ускоряют процессы отверждения, повышают прочностные и водостойкие свойства герметиков [59], алюминиевая пудра улучшает электретные свойства полипропилена [60].

Сажа или технический углерод чаще всего являются усилителями прочности для эластомеров в производстве автомобильных шин [61], красителей, покрытий и пластмасс [58]. Технический углерод придает полимерным материалам такие полезные свойства как устойчивость к ультрафиолетовому излучению и действию тепла, улучшает процесс переработки, регулирует электропроводность, окрашивает термопласты и реактопласты, делает их непрозрачными при очень малых концентрациях. Введение сажи повышает долговечность материалов и сопротивление светостарению, улучшает динамические вязкоупругие характеристики ПЭ [62]. Особенности кристаллизации в присутствии технического углерода влияют также на изменение электрического сопротивления полимерных композиций [63]. Полимерные электропроводящие композиты, наполненные сажей, широко используют в качестве электромагнитного интерференционного экранирования [64]. Причем важную роль в электропроводности полимерных композитов играет распределение сажи в матрице [65].

Полимерные композиционные материалы (ПКМ), содержащие технический углерод, могут быть использованы при изготовлении терморегулирующих нагревательных элементов [66, 67], термостатирующих

устройств, сенсоров [68], самоотключающихся электрических предохранителей [69] и для защиты от статического электричества [70].

В то же время структурообразование полимерных композитов в присутствии наполнителя изучено недостаточно, т.к. на структуру наполненной полимерной системы влияют различные характеристики полимера, в том числе вязкость расплава, адгезионное взаимодействие на границе между наполнителем и полимерной матрицей, а также условия переработки, совмещения компонентов и формования изделия [71-75].

### **1.3. Кинетика кристаллизации полимеров в присутствии нано наполнителей**

Кристаллизующиеся полимеры обладают высокими механическими характеристиками по сравнению с аморфными полимерами, что связано со структурой кристаллического полимера, которая состоит из низкомолекулярной непрерывной аморфной фазы и распределенных в ней высокомолекулярных кристаллов. Относительное содержание кристаллической фазы (степень кристалличности) главным образом определяет макроскопические свойства кристаллизующихся полимеров. На свойства кристаллизующихся полимеров помимо степени кристалличности важную роль оказываются находящиеся в аморфных прослойках между кристаллами сегменты макромолекул, их конформационное состояние. Поэтому изменяя степень кристалличности или конформационное состояние молекул можно регулировать свойства кристаллизующихся полимеров. Введение наполнителей в кристаллизующиеся полимеры влияет на все структурные и физико-механические характеристики полимерных композитов. Это связано с межфазными явлениями на границе полимер-наполнитель и возникновением межфазных слоев с измененными характеристиками [5].

В результате взаимодействия цепей макромолекул кристаллизующихся полимеров в расплаве с частицами наполнителя изменяется молекулярная подвижность цепи, что обуславливает изменение кинетики кристаллизации.

Наполнители могут влиять на процесс кристаллизации посредством зародышеобразующего действия, эффективность которого определяется природой полимерной матрицы и наполнителя. Введение солей органических кислот в малом количестве в качестве нуклеирующих добавок [76-82] приводит к изменению надмолекулярной структуры полимера, поскольку повышается скорость кристаллизации вследствие увеличения концентрации зародышеобразователей. Механизм нуклеирующего действия нанодобавок заключается в возникновении упорядоченных областей полимера в результате адсорбции, играющих роль центров кристаллизации. Даже при температурах перехода полимера в расплав, когда гомогенные центры кристаллизации в объеме полностью разрушаются, упорядоченные области сохраняются на поверхности. В результате увеличения количества центров кристаллизации происходит повышение общей скорости кристаллизации и уменьшение размера сферолитов. Искусственные зародышеобразователи уже при концентрации 0,2 масс. % воздействуют на реологические свойства расплавов полимеров, что связано с их структурообразующим действием в расплаве. Варьируя концентрацию и размеры частиц наполнителя получают высоковязкие, устойчивые к температурным воздействиям расплавы полимеров [5].

Кристаллизация полимеров в присутствии наполнителей зависит от двух основных факторов: взаимодействии полимера с наполнителем, которое вызывает возникновение на границе раздела полимер–наполнитель адсорбированных сегментов макроцепей, способствующих началу кристаллизации, а также присутствие самого наполнителя в среде полимера, повышающего вязкость системы, что должно препятствовать протеканию кристаллизации. Указанные факторы зависят от природы поверхности наполнителя и его концентрации. Скорость кристаллизации возрастает при небольших содержаниях наполнителя, поскольку наночастицы играют роль нуклеирующих центров с увеличением же концентрации наполнителя происходит торможение процесса кристаллизации и преобладает увеличение вязкости системы. Практически все наполнители изменяют скорость

кристаллизации полиолефинов [83, 84] Авторы [85] наблюдали снижение степени кристалличности полибутена-1 с нанонаполнителем, которое объясняли изменением скорости кристаллизации: присутствие наночастиц препятствует формированию крупных упорядоченных кристаллов, вводит большое количество гетерогенных зародышей кристаллизации и повышает скорость кристаллизации. Внедрение монтмориллонита в кристаллы полибутена – 1 образует дефекты в кристаллах, и дефектные кристаллы формы II обнаруживают более быстрый переход в фазу I [86-88]. Микроскопическое исследование структуры композиционных пленок показало кристаллизацию ПЭНП на поверхности частиц алюмосиликата [89]. В присутствии шунгитовых наполнителей возрастает степень кристалличности и температура неизотермической кристаллизации полипропилена от 386 К до 401 К [90], что свидетельствует о нуклеирующей активности дисперсных наполнителей.

Кинетика кристаллизации наполненного полимера на начальных стадиях, при дробных значениях геометрической постоянной  $n$  описывается уравнением Аврами:

$$\alpha(t) = 1 - \exp(-k_n t^n), \quad (1.1)$$

где  $\alpha$  – доля полимера, претерпевшего фазовый переход ко времени  $t$ ;  $k_n$  – константа скорости и геометрическая постоянная  $n$  зависят от формы растущего кристалла.

Скорость кристаллизации проходит через максимум при малых степенях наполнения, а затем с повышением содержания наполнителя постоянно становится ниже скорости кристаллизации ненаполненного полимера.

В отличие от кристаллизации из расплава в случае кристаллизации из высокоэластического состояния в присутствии наполнителя не наблюдается значительной разницы в значениях  $\alpha$ , при которых наблюдаются отклонения от уравнения Аврами (0,55 – 0,8). Это объясняется тем, что при кристаллизации из наполненного расплава образование граничных областей полимера с пониженной подвижностью эквивалентно кристаллизации чистого полимера из высокоэластического состояния. В этом случае изменение  $n$  обусловлено

ростом кристаллических структур на зародышах разного типа. Скорость кристаллизации чистого и наполненного полимера больше при кристаллизации из высокоэластического состояния, а влияние наполнителя на скорость выражено заметнее при кристаллизации из расплава. Таким образом, наполнитель оказывает специфическое воздействие на процесс кристаллизации. Сравнение констант  $n$  при кристаллизации из расплава и высокоэластического состояния показало, что введение в полимер даже небольшого количества наполнителя аналогично переводу системы из расплава в высокоэластическое состояние, что влияет на механизм кристаллизации и ее кинетические параметры [5].

В соответствии с теорией фазовых превращений [90] скорость кристаллизации  $v_{кр}$  при температуре  $T$  выражается следующим уравнением:

$$v_{кр} = B_0 \exp\left(\frac{-\Delta G + \Delta E}{RT}\right), \quad (1.2)$$

где  $\Delta G$  – изобарно-изотермический потенциал образования зародыша кристаллизации критического размера;  $\Delta E$  – энергия активации переноса через границу раздела расплав – кристалл;  $R$  – газовая постоянная;  $B_0$  – константа.

Величина  $\Delta G$  определяется по формуле:

$$\Delta G = 4b_0\sigma\sigma_e T_{пл}^0 / k\Delta H_{пл}\Delta T T_{кр}, \quad (1.3)$$

где  $\sigma$  и  $\sigma_e$  – изобарный потенциал соответственно боковых и торцевых граней кристаллита;  $T_{пл}^0$  – равновесная температура плавления;  $T_{кр}$  – температура кристаллизации;  $\Delta T = T_{пл}^0 - T_{кр}$ ;  $\Delta H_{пл}$  – энтальпия плавления;  $b_0$  – высота поверхностного зародыша;  $k$  – константа Больцмана.

Величина  $\Delta E$  описывается выражением [91]:

$$\Delta E = 4120 / k(51,6 + T - T_c), \quad (1.4)$$

При введении аэросила в полиуретан величина  $\Delta G + \Delta E$  возрастает на 23% что связано с повышением температуры стеклования полимера. Значения  $\Delta G + \Delta E$  при кристаллизации из расплава и из высокоэластического состояния

для ненаполненного полимера значительно различаются между собой, а для наполненных систем приблизительно одинаковы. Этот результат подтверждает предположение о сходном характере процессов, протекающих в расплавах наполненных полимеров и в ненаполненных полимерах, находящихся в высокоэластическом состоянии. Исследование влияния [92] природы поверхности наполнителя немодифицированного аэросила со свободными ОН-группами на поверхности и модифицированного диметилдихлорсиланом без ОН-групп на поверхности показало, что в случае немодифицированного аэросила степень кристаллизации больше благодаря эффекту гетерогенного зародышеобразования. Это объясняется тем, что энергия взаимодействия полимера с полярной поверхностью наполнителя больше, чем с неполярной, что облегчает переход макромолекул в граничные слои и образование микроупорядоченных областей, способных играть роль гетерогенных зародышей кристаллизации.

Особо важное значение имеет кристаллизация наполненных эластомеров. При введении наполнителей в эластомеры кристаллизация обычно ускоряется [93]. Например, полупериод кристаллизации уменьшается с ростом концентраций сажи даже при ее содержании до 60 масс. ч.

Ускоряющее влияние наполнителя на кристаллизацию вулканизата тем сильнее, чем выше активность наполнителя. Однако в ряде случаев введение наполнителей в эластомеры может приводить и к уменьшению скорости кристаллизации.

Данные о морфологии быстrokристаллизующегося полихлоропрена показали, что на границе раздела с наполнителем происходит ориентация кристаллических образований, возникновение которых обусловлено высокой плотностью зародышей кристаллизации и возможностью роста кристаллических структур только в направлении, перпендикулярном поверхности раздела. При этом наполнитель оказывает на кристаллизацию действие, аналогичное созданию дополнительного напряжения, в поле которого протекает кристаллизация [94].

Исследование влияния различных наполнителей на свойства кристаллических полимеров было проведено на примере полиэтилена и наполнителей, химически не взаимодействующих с полиэтиленом и имеющих температуры плавления значительно более высокие, чем полимер [95]. Такие наполнители в процессе введения на вальцах в расплавленный полимер оставались в твердом состоянии, и можно было предположить, что они будут влиять на кристалличность полимера.

Введение в полиэтилен различных наполнителей: антрацена, антрахинона, кокса, кварцевой муки, хлорида калия, нафтената алюминия, асбестовой муки, сульфита свинца и др. в разных количествах не приводит к изменению  $T_{пл}$  кристаллического полиэтилена. В то же время механические свойства изменяются в широких пределах.

При исследовании методом дифференциального термического анализа поликапроамида, наполненного различными минеральными наполнителями, было установлено [96], что на термограммах наполненного поликапроамида в области температур ниже температуры плавления отсутствуют экзотермические максимумы, обусловленные процессом кристаллизации. Авторы полагают, что это связано либо с подавлением частицами наполнителей сегментальной подвижности полимерных цепей вследствие возрастания вязкости системы и взаимодействия цепей с поверхностью наполнителя, либо с действием поверхности минералов как зародышевых центров уже в ходе полимеризации и после нее. Возникающая кристаллическая структура далее не изменяется в условиях получения термограмм.

При введении в поликапроамид наполнителей изменяется и температура плавления полимера. Авторы считают, что твердые, химически не взаимодействующие с полимером наполнители могут влиять на вторичные, так и на первичные кристаллические образования в полимере.

При исследовании наполненных минеральными наполнителями кристаллических полимеров методами оптической и электронной микроскопии было показано, что наполнители оказывают большое влияние на размеры и

морфологию сферолитов [97, 98]. Однако существуют оптимальные концентрации наполнителей, выше которых их влияние на размеры сферолитов незначительно. Степень влияния наполнителя на размеры сферолитов зависит не только от его природы, но и от размеров и формы частиц. Влияние частиц наполнителя на надмолекулярное структурообразование увеличивается при модификации поверхности наполнителя, повышающей его сродство к полимеру.

Наполнители разной природы могут по-разному распределяться в среде полимера и влиять на его структуру. Так, частица высокодисперсного наполнителя может быть центром сферолита, а также вытесняться в межсферолитные неупорядоченные области при кристаллизации и располагаться в основном по границам раздела сферолитов, в местах дефектов. В случае круподисперсных наполнителей влияние на зародышеобразование оказывает поверхность частиц. Кроме того, малые (до 5 масс. %) и большие концентрации (выше 10 масс. %) по-разному влияют на структуру композитов [5]. Например, добавление в полипропилен 3,5 весовых частей никелевого порошка сферолиты становятся в два раза меньше по сравнению с чистым полипропиленом и в центре каждого сферолита находятся частицы никелевого порошка, инициирующие образование на их поверхности полимерного зародыша [99]. При этом прочность полипропиленовых пленок становится выше чем расчетные значения для композитов, наполненных сферическими наполнителями [99]. Наночастицы никеля в поливинилиденфториде (ПВДФ) уменьшают размеры сферолитов, упорядочивают надмолекулярную структуру полимера, изменяют температуру стеклования, энергию активации проводимости, значения комплексной диэлектрической проницаемости [99].

Небольшие количества наполнителя способствуют образованию более совершенных структур. Дальнейшее увеличение концентрации частиц приводит к снижению [100] степени совершенства надмолекулярных структур. С характером надмолекулярных образований в кристаллических полимерах в присутствии наполнителей связан также и механизм разрушения полимера

(развитие трещин, адгезионный или когезионный характер разрушения, определяемый также концентрацией наполнителя, и др.).

Наполнитель влияет также на плотность упаковки надмолекулярных структур. Плотность упаковки сферолитов в наполненном полимере больше, если наполнитель способствует структурообразованию. В противном случае вокруг его частиц возникает дефектная структура с рыхлой упаковкой.

Таким образом, было показано, что наполнитель влияет на структуру и морфологию кристаллического полимера на самых различных уровнях его организации, приводит к изменениям в размерах, форме, типе распределения надмолекулярных структур и пр.

С учетом этого можно ввести качественное понятие о структурной активности наполнителя, понимая под ней его способность оказывать влияние на плотность упаковки макромолекул, соотношение между упорядоченной и неупорядоченной частями полимера [97].

При рассмотрении влияния наполнителя на свойства кристаллизующихся полимеров следует учитывать также тот факт, что наполнитель может влиять преимущественно либо на неупорядоченную (аморфную) часть полимера, либо на кристаллическую, а также изменять соотношение между упорядоченными и неупорядоченными областями. Поэтому изменение свойств кристаллических полимеров при введении наполнителей будет определяться изменениями, происходящими в аморфной фазе. В наполненном кристаллизующемся полимере наполнитель может способствовать переводу кристаллической фазы в более равновесное, а аморфной в менее равновесное состояние.

Поскольку наполнитель имеет тенденцию скапливаться именно в менее упорядоченных областях [101], то там создается повышенная по сравнению с остальным объемом концентрация наполнителя. Поэтому эквивалентное действие наполнителя на свойства кристаллизующегося полимера, связанное с его влиянием только на аморфную часть, может быть достигнуто при гораздо меньших концентрациях наполнителя, чем в случае его введения в аморфный полимер. Это же может быть одной из причин роста прочностных

характеристик наполненных кристаллических полимеров при малых концентрациях наполнителя.

Механизм влияния наполнителей на кристаллизацию выявлен в работе [93] при исследовании морфологии закристаллизованного эластомера. На примере быстро кристаллизующегося полихлоропрена (наирит НП) было показано наличие ориентации кристаллических образований на границе с частицами активного наполнителя. Так, в пленке, кристаллизация которой идет с образованием крупных сферолитов, на границе с частицами наполнителя образуются области единой ориентации, подобные «транскристаллическим» областям на границах раздела полимера с твердыми поверхностями. Такие же ориентированные кристаллические области обнаружены в полихлоропрене на границе с металлической подложкой. Причина образования таких ориентированных областей заключается в высокой плотности зародышей кристаллизации на поверхности раздела, из которых одновременно растет большое количество поликристаллов. В результате рост этих поликристаллов оказывается возможным только в направлении, перпендикулярном поверхности раздела [93].

При кристаллизации пленки, вокруг частицы наполнителя быстрее возникает ореол, состоящий из зерен одинаковой ориентации, нежели на участках, удаленных от частиц наполнителя. Исследование морфологии закристаллизованного полихлоропрена в блоке, проведенное с помощью светового микроскопа на тонких срезах, также показывает ориентированную кристаллизацию на поверхности сажевых частиц.

Особенности плавления систем, содержащих сажу, подтверждают наличие ориентированной кристаллической области вокруг частиц наполнителя. Кривые плавления чистого полихлоропрена типа наирит НП или его вулканизата, полученные с помощью метода ДТА, имеют один пик. Для систем, содержащих сажу, характерно появление двойного пика плавления, что свидетельствует о наличии в системе кристаллических структур двух типов: более упорядоченной, которая дает пик при более высокой температуре, и

менее упорядоченной. При увеличении содержания наполнителя в смеси интенсивность высокотемпературного пика увеличивается, поскольку основная масса кристаллов образуется в условиях ориентации. Действие наполнения на кристаллизацию аналогично созданию дополнительного напряжения, в поле которого протекает ориентированная кристаллизация [93]. Зародышеобразующее действие сажи проявляется также в инициировании образования  $\beta$ -кристаллической модификации полипропилена [102]. В работе [103] авторы показали, что в наполненных вулканизатах возникают фибриллы, соединяющие агрегаты технического углерода.

Сопоставляя кинетику кристаллизации напряженных резин с разным наполнением, можно получить количественную оценку эквивалентного напряжения, создаваемого на границе наполнитель – полимер. Косвенно его можно оценить и по повышению  $T_{пл}$  в наполненных системах. Это напряжение (как и влияние наполнения на кристаллизацию), тем меньше, чем менее активным является наполнитель.

Различие между влиянием на кристаллизацию напряжения при деформировании образца и наполнения заключается в том, что в растягиваемом образце превалирует единая ориентация кристаллических образований во всем образце, а в присутствии наполнителя происходит лишь ориентация на отдельных микроучастках. Представления об ориентационной кристаллизации на частицах наполнителя полезны и при изучении механизма усиления эластомеров наполнителями [93].

#### **1.4. Кристаллизация и свойства наномодифицированных смесей полимеров при деформации**

Механическое напряжение, как фактор влияющий на кристаллизацию, играет особо важную роль при эксплуатации. Кроме того, для эластомеров, имеющих трехмерную пространственную сетку, при постоянной деформации равновесное напряжение перед началом кристаллизации  $\sigma_0 \neq 0$ . Высокая прочность кристаллизующихся эластомеров определяется кристаллизацией, развивающейся при растяжении.

Первые сведения об ускорении кристаллизации в деформированных образцах были получены авторами [104, 105] при изучении снижения восстанавливаемости сжатых образцов в процессе кристаллизации и подтверждены в работах [106-108]. Исследование влияния растяжения на кристаллизацию провел автор [109, 110], который показал, что кинетические кривые кристаллизации растянутых резин на основе натурального каучука при разных деформациях  $\varepsilon$  при комнатной температуре имеют тот же вид, что и при  $\varepsilon=0$  и  $T = 248$  К. Для всех кривых характерны три участка, соответствующие индукционному периоду, быстрой «первичной» кристаллизации и медленной «вторичной» кристаллизации.

Методами атомно-силовой микроскопии Морозов Н.А. с сотрудниками [103] обнаружили, что размеры и жесткость фибрилл недеформированного натурального каучука отличаются от тех, которые наблюдаются в разрывах предварительно растянутого материала, – в последнем случае фибриллы жестче и больше в диаметре. Они обладают более низкой адгезией к зонду и высоким модулем упругости, чем окружающее связующее. Это связано с ориентацией для БСК и кристаллизацией молекул НК при растяжении.

Бартенев Г.М. с сотр. [111, 112] наблюдали, что зависимость  $\sigma$ – $T$  для предварительно растянутого, а затем охлаждаемого образца отклоняется от прямолинейной зависимости и эту температуру принимали за температуру плавления и кристаллизации, т.к. эти температуры при больших напряжениях практически совпадают.

Считая усилие  $F$ , приложенное к образцу, обобщенной силой, а длину  $l$  образца – обобщенной координатой, Бартенев Г.М. и Вишницкая Л.А. [113, 114] а также Флори Р. Дж. с сотрудниками [115] записали дифференциальное уравнение, описывающее изменение  $T_{пл}$  под действием усилия  $F$  в виде

$$\frac{\partial \ln T_{пл}}{\partial F} = \frac{\Delta l}{\Delta H}, \quad (1.5)$$

Где  $\Delta l = l_k - l_a$ ;  $l_k$  и  $l_a$  – длина образца соответственно в кристаллическом и аморфном состоянии;  $\Delta H$  – теплота плавления.

Зависимость  $T_{пл}$  от напряжения  $\sigma$  описывается эмпирическим уравнением:

$$T_{пл} = T_{пл}^0 e^{a\sigma}, \quad (1.6)$$

где  $T_{пл}^0$  – значение  $T_{пл}$  при  $\sigma=0$ ;

$a$  – константа.

Величина  $T_{пл}^0$  имеет смысл равновесной температуры плавления ненапряженного материала. Константа  $a$  в уравнении (1.6) отражает влияние напряжения на  $T_{пл}$  и имеет обычно порядок  $10^{-8} - 10^{-10}$  см<sup>2</sup>/дин (или  $10^{-8} - 10^{-10}$  см<sup>2</sup>/кгс).

Теоретически изменение  $T_{пл}$  в образце, закристаллизованном в напряженном состоянии, рассмотрено в работах [116, 117], где авторы вместо напряжения используют степень растяжения образца  $\lambda = 1 + \epsilon$ .

Соотношение, полученное Флори Р. Дж. [116], основанное на статистической теории высокоэластичности в гауссовом приближении и выведенное в предположении, что кристаллы растут только в направлении растяжения, имеет вид:

$$\frac{1}{T_{пл}^0} - \frac{1}{T_{пл}} = \frac{R}{\Delta H} \left[ \left( \frac{6}{\pi m} \right)^{1/2} \lambda - \frac{\lambda^2}{2m} - \frac{1}{\lambda m} \right], \quad (1.7)$$

где  $R$  – газовая постоянная;

$m$  – число статистических сегментов между поперечными связями.

Два предположения, лежащие в основе рассмотрения, проведенного Флори Р. Дж., могут быть справедливы в области разных значений  $\lambda$ . Так, рост кристаллов только в направлении растяжения может происходить лишь при очень больших значениях  $\lambda$ , близких к разрывным. Справедливость (1.7) для больших значений  $\lambda$  авторы подтверждают нелинейной экстраполяцией экспериментальных данных Оз Дж. М. и Флори Р. Дж. [115] на большие значения  $\lambda$ .

Сопоставление экспериментальных и рассчитанных по формуле Флори значений  $T_{пл}$  для вулканизатов полихлоропрена при разных относительных

растяжениях рассмотрено в работе [118]. Экспериментальные значения  $T_{пл}$  для  $\lambda = 3$  удовлетворительно совпадают с рассчитанными.

Теоретический вывод зависимости  $T_{пл}$  от относительного удлинения  $\lambda$ , проведенный авторами [117], основывается на предложении, что свободная энергия аморфной фазы растет с увеличением  $\lambda$ , в то время как для кристаллической фазы она постоянна:

$$\frac{1}{T_{пл}^0} - \frac{1}{T_{пл}} = \frac{R}{2\Delta H} (\lambda^2 + 2\lambda - 3), \quad (1.8)$$

Это уравнение дает существенно заниженные значения  $T_{пл}$  [119].

Характер морфологии кристаллических образований в образце, деформированном перед кристаллизацией, зависит от величины деформации  $\epsilon$ . Условно весь интервал деформаций до разрушения образца можно разбить на 3 участка: «малые», «промежуточные» и «большие» деформации.

При «малых» деформациях ( $\epsilon \leq 20$  % при растяжении) напряжения невелики и вызываемое ими увеличение равновесной температуры плавления  $T_{пл}^0$  (см. уравнение (1.6)) также незначительно. В зависимости от условий кристаллизации в образце образуются сферолиты и зерна того же типа, как и в отсутствие деформации. Константа  $n$  в уравнении Колмогорова – Аврами (1.9), характеризующая характер зародышеобразования и роста кристаллов, имеет те же значения, что и для недеформированных образцов (обычно  $n = 3$  или 4).

$$\frac{C_t}{C_\infty} = 1 - \exp \left[ - \left( \frac{t}{t_0} \right)^n \right], \quad (1.9)$$

где  $t_0 = z^{-1/n}$  характеристическое время кристаллизации;

$C_t$  – степень кристалличности в момент времени  $t$ ;

$z$  – константа скорости кристаллизации;

$n$  – коэффициент, зависящий от механизма образования и роста кристаллов.

$C_\infty = \text{const.}$

Морфология эластомеров при промежуточных деформациях растяжения ( $\epsilon \approx 100$ – $300\%$ ) подробно исследована в пленках натурального каучука и полихлоропрена [120, 121]. В этой области деформаций в эластомере

образуется структура, состоящая из ориентированных вдоль направления растяжения (осевых) фибрилл и образующихся на этих фибриллах, как на зародышах, ламеллярных структур.

Снижение напряжения, сопровождающее кристаллизацию, и в частности образование осевых фибрилл, приводит к уменьшению скорости роста ламелей с вытянутыми цепями. В этих условиях на «осевых» фибриллах как на зародышах преимущественно растут ламели со складчатыми цепями, ориентированные длинной стороной перпендикулярно направлению растяжения. По-видимому, рост ламелей на фибриллах, ориентированных вдоль направления растяжения, аналогичен росту ориентированных областей на поверхности раздела полимера с твердой фазой, на которой возможно зародышеобразование.

Ускорение кристаллизации при температуре растяжения и увеличение доли «осевых» фибрилл, происходит при дальнейшем увеличении деформации растяжения ( $\epsilon \approx 400-500\%$ ). Фибриллы ориентируются вдоль направления растяжения и захватывают практически весь образец [120, 121]. «Основная доля кристаллизации при «больших» деформациях протекает непосредственно после растяжения, т.е. практически при температуре растяжения» [93].

Учитывая, что кристаллизация в напряженном состоянии имеет весьма большое значение, особенно для образцов в блоке, и в частности, для вулканизатов, не вызывает сомнения необходимость исследования морфологии ориентированных образцов в блоке и ее связи с кинетикой кристаллизации и механическими свойствами полимерных композитов.

В настоящее время в литературе отсутствуют данные по исследованию кристаллизации наномодифицированных смесей полимеров при больших деформациях.

## Выводы к главе I

Введение в полимер и полимерные смеси различных наполнителей приводит к изменению свойств материалов, превышая порой расчетные характеристики (для добавок сферической формы). Отклонения свойств наполненных полимеров от расчетных значений в литературе связывают с ориентацией анизотропных частиц, образованием агрегатов частиц цепочечной структуры (в случае сажи), сильным межфазным взаимодействием, а также изменением кристаллической структуры полимера. Выводы различных авторов относительно роли того или иного фактора неоднозначны из-за сложности оценки влияния характеристик наполнителя на адгезионное взаимодействие на границе раздела фаз или на морфологию полимера. Изменение морфологии полимерной матрицы в присутствии наполнителей связывают с проявлением зародышеобразующего действия частиц в процессе кристаллизации полимера. Однако зародышеобразующая способность наполнителей при кристаллизации неполярных полимеров остается мало исследованной. Также не исследована кинетика кристаллизации при растяжении полимерных смесей в присутствии дисперсных наполнителей.

## ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

### 2.1. Обоснование выбора объектов исследования

Нами было установлено [11, 12], что при модификации наночастицами сажи ДГ-100 смесей полярных полимеров на основе ПВХ и СКН, содержащими различное число нитрильных групп макроскопические свойства исследованных смесей в зависимости от концентраций проходят через максимумы. В связи с этим представлял интерес к выяснению роли малых добавок наночастиц различной природы в формировании свойств кристаллизующихся смесей полимеров.

Для достижения цели работы были взяты смеси на основе изопренового эластомера СКИ-3 и полиэтилена низкой плотности (ПЭНП). Выбор объектов исследования обусловлен доступностью, практической значимостью исходных компонентов и способностью кристаллизоваться СКИ-3 при определенных условиях. Изменение концентрации компонентов в смеси позволяло регулировать объемное соотношение кристаллической фазы с некристаллической, а также воздействовать как на структуры исходных компонентов, так и, на толщину переходного (диффузионного) слоя. Отличие эффективных гибкостей макромолекул смешиваемых компонентов способствовало регулированию свойств композитов на основе СКИ-3 и ПЭНП. Изменение концентрации ПЭНП в СКИ-3, модификация их смесей наночастицами сажи и алюминия позволили получать композиты на основе СКИ-3 и ПЭНП с различной морфологией.

Проведение сравнительного анализа результатов по исследованию чистого СКИ-3 с результатом по изучению свойств композитов на его основе позволит выяснить значение малых добавок сажи и алюминия в формировании свойств объектов исследования.

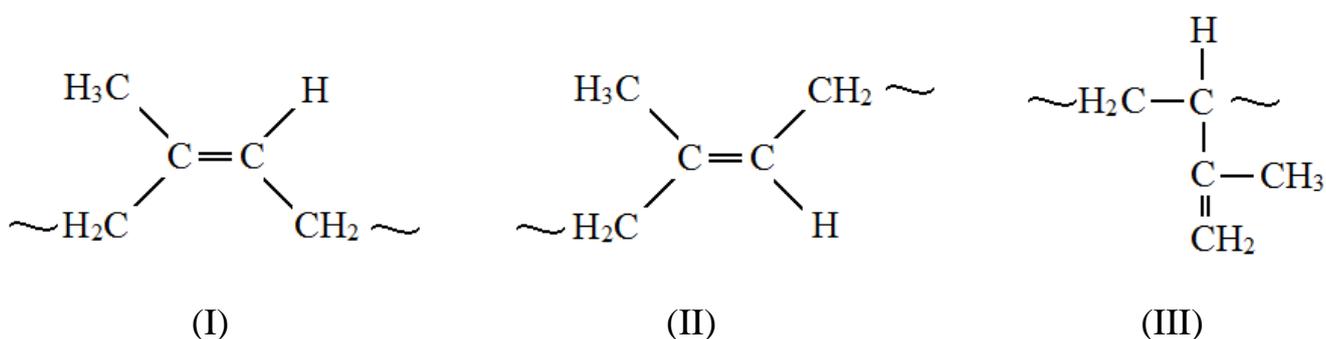
Изучению смеси на основе СКИ-3 с ПЭНП посвящено значительное число работ [1]. Некоторые авторы считают, что некристаллическая часть ПЭНП может образовать с СКИ-3 истинный раствор при сохранении кристаллических областей ПЭНП [15]. Наполнение СКИ-3 сажей от 0,1 масс. %

до 5 масс. % и более способствует улучшению механических свойств материала на основе СКИ-3+сажа. Но в настоящее время мало работ, посвященных модификации смесей на основе СКИ-3, а работ, посвященных малым добавкам (до 5 мас%) в смеси СКИ-3 с ПЭНП практически отсутствуют.

Учитывая новизну создаваемых композитов, при исследовании свойств, основное внимание было уделено структурным и механическим методам исследования. Но для получения полной информации о воздействии наночастиц на структуру и свойства композитов на основе СКИ-3 и ПЭНП были использованы диэлектрические методы, метод гидростатического взвешивания для определения плотности и метод краевого угла смачивания. Анализ результатов, полученные разными методами, дает наиболее полную информацию о связи между морфологией и свойствами объектов исследований.

## 2.2. Характеристика объектов исследований

Синтетический каучук изопреновый, близкий по строению к натуральному каучуку (НК), получают полимеризацией изопрена в среде инертного растворителя в присутствии комплексного катализатора. Макромолекулы изопренового каучука могут иметь конфигурации 1,4-цис (I) 1,4- транс (II) и 3,4 (III) [122]:



Молекулярная цепь цис-изопренового каучука СКИ-3 состоит из 94 – 97% звеньев изопрена, соединенных в цис1,4-положении; остальные изопреновые звенья присоединены в транс- 1,4-положении (2 – 4%) и в положении 1,2 и 3,4 (1 – 2%). Плотность изопренового каучука  $(0,91 – 0,92) \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>; температура стеклования около 203 К. При комнатной температуре СКИ-

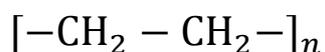
3 аморфен. Подобно натуральному каучуку, он кристаллизуется при растяжении (выше 273 К) [122].

Структуры 1,2 и 3,4 в СКИ-3 затрудняют кристаллизацию. При понижении температуры и при растяжении изопреновый эластомер кристаллизуется медленнее натурального каучука, что связано с большей регулярностью микроструктуры НК и наличием зародышей кристаллизации в виде примесей и полярных групп. Плотность эластомера СКИ-3 равна 910—920 кг/м<sup>3</sup> (0,91 — 0,92 г/см<sup>3</sup>), T<sub>c</sub> минус 343 К. Средний молекулярный вес составляет от 150000 до 500000 [122].

Синтетический каучук СКИ-3 широко применяется в производстве шин и резиновой обуви, кабелей, в качестве обкладок валов, изделий для медицины и др [123].

Синтетический изопреновый каучук СКИ-3 – продукт полимеризации изопрена. Предел прочности при растяжении –  $265 \cdot 10^5$  н/м<sup>2</sup>, относительное удлинение – 1200%, эластичность по отскоку – 68%. Недостатком изопренового каучука является низкая когезионная прочность, которая затрудняет их переработку и хранение. Для устранения этого недостатка в СКИ-3 вводят карбоксильные, сложноэфирные, гидроксильные, уретановые группы или атомы галогенов. Когезионная прочность повышается также при частичном структурировании каучука нитрозо- и ди-нитрозосоединениями в процессе температурной обработки при 393 – 433 К на первой стадии смешения с активными сажами [122, 123].

В работе применялся полиэтилен низкой плотности (ПЭНП) марки 15303-003, полимеризация которого проходит в трубчатых реакторах с поршневым смешением. В качестве иницирующего вещества применяется кислород. Структурная формула:



На практике энергонасыщенность процесса полимеризации при высоком давлении препятствует росту прямой цепи и, образуется множество боковых ответвлений, которые в значительной степени определяют свойства ПЭНП.

Образование боковых ответвлений препятствует плотной упаковке основных полимерных цепей, что обуславливает низкую степень кристалличности от 20% до 60%, в отличие от полиэтилена низкого и среднего давления, у которых степень кристалличности варьируется от 70% до 90%. Показатель текучести расплава ПЭНП марки 15303-003 составляет 0,3 г/10 мин, плотность  $0,9205 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>, предел текучести при растяжении  $9,8 \times 10^6$  Па, относительное удлинение при разрыве 600 %, прочность при разрыве  $13,7 \times 10^6$  Па, температура плавления 103 – 383 К [122, 124].

Полиэтилен – продукт полимеризации этилена. Использовался полиэтилен высокого давления Салаватского нефтехимического комбината марки П2010В. Насыпной вес – 511 г/л. Индекс расплава – 0,9 г/10 мин. Предел прочности при растяжении –  $13 \cdot 10^6$  н/м<sup>2</sup>. Относительное удлинение при разрыве – 666%. Насыпной вес – 473 г/л. Индекс расплава – 4,84 г/10 мин. Полиэтилен имеет очень широкое применение, в частности ПЭНП 15303-003 применяется для изготовления пленочной продукции, труб, фитингов и муфт для холодной воды, игрушек и сувениров, а также изделий для сельского хозяйства [124].

В качестве вулканизирующих добавок, ускорителей и активаторов применялись: сера элементарная, сантокур, оксид цинка, стеариновая кислота. Часть смесей наполняли активным наполнителем сажей марки ДГ-100, а другую часть – инертным наполнителем – алюминиевой пудрой.

Смеси готовились на специально сконструированных вальцах с подогревом. Изопреновый каучук СКИ-3 наматывался на валки и перемешивался с прошедшим через экструдер, подогретым ПЭНП в течении 10 мин, при температуре 393 К. Затем в смесь вводились ускорители и вулканизирующие добавки, а также наноразмерные наполнители: сажа ДГ-100 или алюминиевая пудра. Полученные «шкурки» снимались с вальцов и выдерживались сутки при комнатной температуре. Затем вулканизировались при температуре  $418 \pm$  К и давлении  $9,8 \cdot 10^6$  Па в течении 10 мин.

Вулканизирующие добавки были рассчитаны на массу эластомеров в масс. %.

СКИ-3 – 100 масс. %;  
 сера – 2 масс. %;  
 оксид цинка – 3 масс. %;  
 стеарин – 4 масс. %;  
 сантокур – 0,9 масс. %.

Концентрации сажи и алюминия задавались в эксперименте по экспоненциальному закону (2.1):

$$C=0,1e^n \quad (2.1)$$

где  $n = 0,1,2,3,4$ ;  $e \approx 2,71$  (таблица 2.1).

Таблица 2.1 – Сравнение концентрации частиц, рассчитанных по линейному и экспоненциальному законам

n	C=n	C=0,1e <sup>n</sup>
0	0	0,1
1	1	0,271
2	2	0,73
3	3	1,99
4	4	5,37

При линейном распределении  $C=n$  (рисунок 2.1 – линия 2) в области концентраций наночастиц до 1 масс. % имеет место один состав наполнителя в смеси (если  $n=1$ , то  $C=1$  масс. %), а при экспоненциальной зависимости (формула (2.1.)) в области концентраций наночастиц до 1 масс. % имеет место три состава с концентрациями частиц 0,1 масс. %, 0,271 масс. % и 0,73 масс. % (таблица 2.1).

В отличие от линейного распределения  $C=n$  (рисунок 2.1 – линия 2) при экспоненциальной зависимости (формула (2.1.)) в области концентраций наночастиц до 1 масс. % вместо одной к имеет место три состава с концентрациями частиц 0,1 масс. %, 0,271 масс. % и 0,73 масс. % (таблица 2.1). Следовательно, при расчете концентрации наночастиц по

экспоненциальному закону область малых добавок значительно больше охватывается, нежели по линейному закону [12].

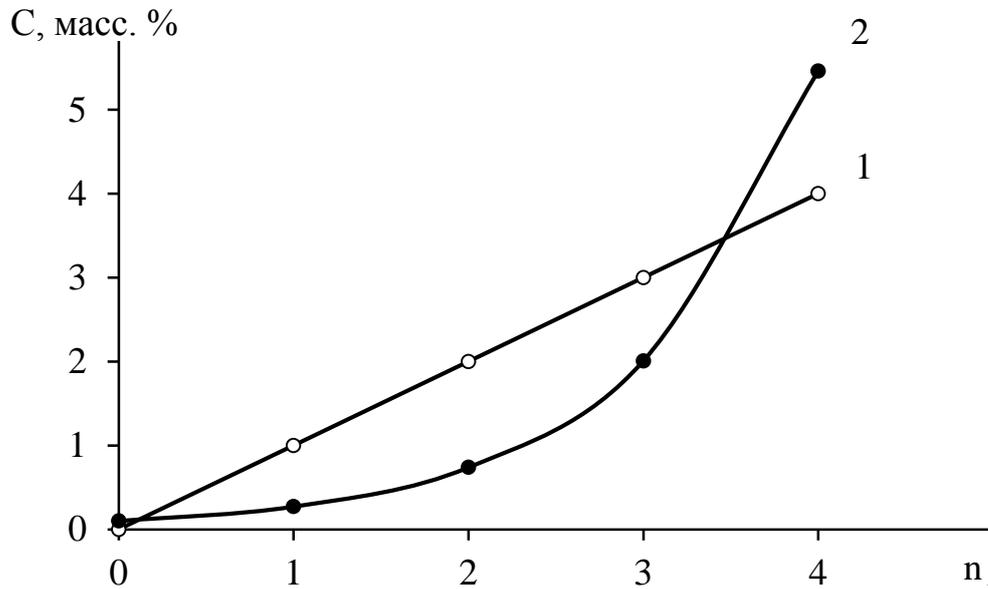


Рисунок 2.1 – Распределение концентрации наночастиц: 1 – линейное ( $C=n$ ) и 2 – экспоненциальное ( $C=0,1e^n$ )

Соотношения СКИ-3 и ПЭНП представлены в таблице 2.2

Таблица 2.2 – Соотношение СКИ-3 и ПЭНП в смеси

№	СКИ-3, (масс. %)	ПЭНП, (масс. %)
1.	100	0
2.	95	5
3.	80	20

Концентрации 5 масс% и 20 масс. % термопласта в эластомере выбраны не случайно, при этих концентрациях ранее наблюдалось увеличение прочности в композитах на основе СКН-26 и ПВХ [11].

Т.о. композиты готовились на основе широко применяемых полимеров СКИ-3 и ПЭНП, с малыми добавками легкодоступных, недорогих наполнителей.

### 2.3. Технология приготовления полимерных композитов

Основная задача процесса смешения – получение равномерных смесей в строгом соответствии с рецептом. Каждый компонент влияет не только на технологические свойства смесей, но и на свойства готового материала. Поэтому только равномерное распределение компонентов в матрице полимера обеспечивает высокое качество смесей. Для смешивания исходных образцов используется одношнековый экструдер (рисунок 2.2) [125].

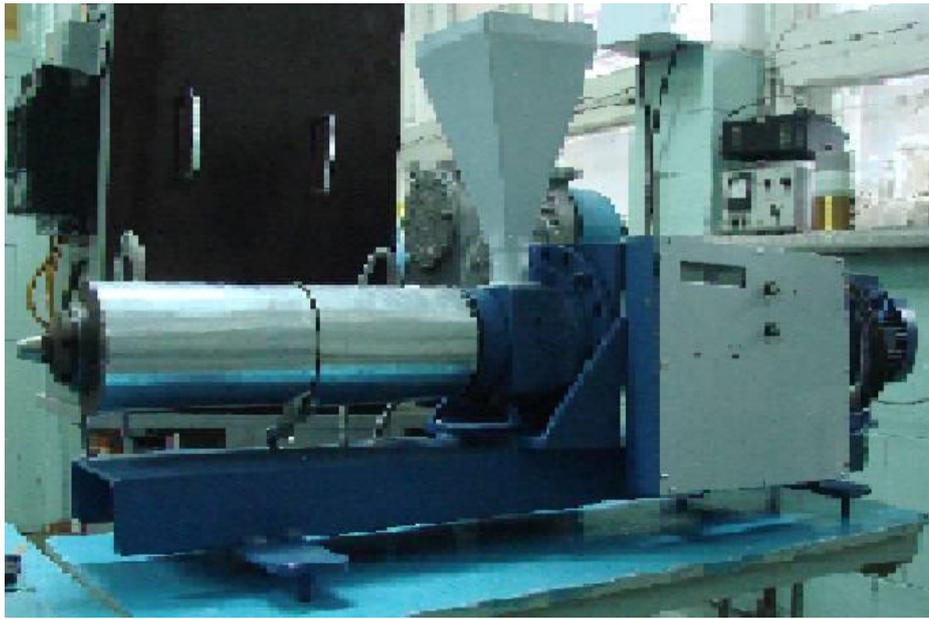


Рисунок 2.2 – Общий вид экструдера.

Схема одношнекового экструдера представлена на рисунке 2.3.

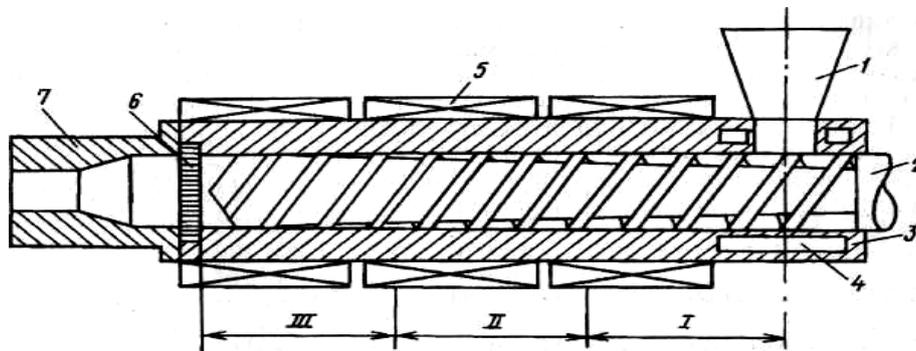


Рисунок 2.3 – Схема одношнекового экструдера: 1 - бункер; 2 - шнек; 3 - цилиндр; 4 - полость для циркуляции воды; 5 - нагреватель; 6 - решетка с сетками; 7 - формующая головка; I, II, III- технологические зоны [125].

Исходное сырье для экструзии, подаваемое в бункер, может быть в виде порошка, гранул, лент. Получившаяся масса из экструдера накручивается на вальцы, где многократно пропускается через зазор между вращающимися валками (рисунок 2.4).

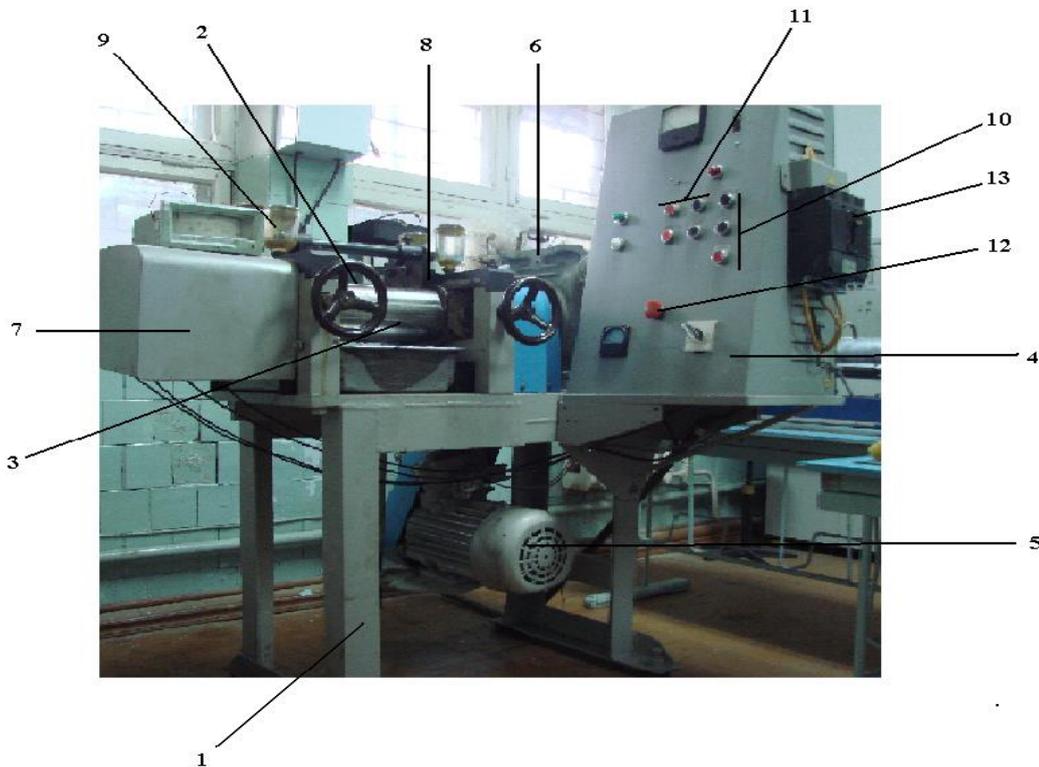


Рисунок 2.4 – Внешний вид лабораторных смесительно-подогревательных вальцов: 1 - станина, 2 - валок задний, 3 - валок передний, 4 - пульт управления, 5 - электродвигатель, 6 - редуктор, 7 - узел нагрева валков, 8 - стрелы ограничитель, 9 - масленки капельные фитильные, 10 - кнопки включения привода вальцов, 11 - кнопки включения нагрева валков, 12 - аварийный стоп, 13 - автомат включения вальцов.

При вращении каучук и ингредиенты затягиваются в зазор между валками силой трения. Материал, проходя через постепенно уменьшающийся зазор между вращающимися валками деформируется (вытягивается, сжимается).

Отношение частоты вращения заднего валка  $v_2$  к частоте вращения  $v_1$  переднего валка называется фрикцией:  $f = v_2 / v_1$ . Благодаря фрикции скорость движения слоев деформируемого материала в зоне сжатия неодинакова, в

результате чего компоненты смеси хорошо перетираются. При достаточной пластичности обрабатываемый материал образует на поверхности валка, вращающегося с меньшей частотой, сплошной слой (шкурку). Перед вторичным захватыванием обрабатываемый материал несколько задерживается в зазоре и образует «запас», вращающийся вокруг своей оси (рисунок 2.5). Наличие вращающегося запаса обрабатываемого материала особенно важно при изготовлении резиновых смесей, так как он облегчает введение в каучук составных частей [9, 125, 126].

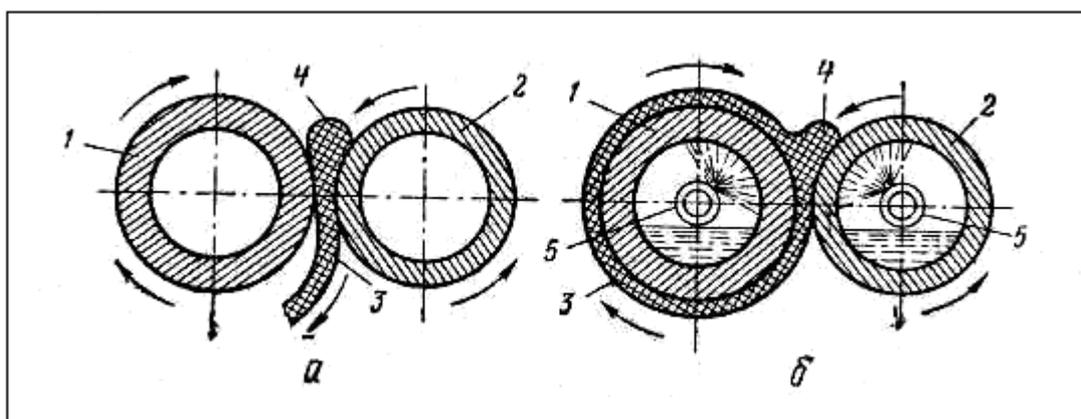


Рисунок 2.5 – Схемы захвата валками части обрабатываемого материала (а) и распределения обрабатываемого материала на валке (б): 1 - передний валок; 2 - задний валок; 3 - полоса обрабатываемого материала; 4 - вращающийся запас обрабатываемого материала.

При обработке материалов существенное значение имеет величина зазора между валками. После образования на поверхности валка сплошной шкурки величину зазора постепенно увеличивают. В большинстве случаев смешение производят при установившемся (постоянном) зазоре между валками, сохраняя в нем крутящийся запас смеси.

После введения всех добавок смесь перемешивается 10 минут, а затем снимается с валков. Для вулканизации используется типовой вулканизационный гидравлический пресс [125], который показан на рисунке 2.6.

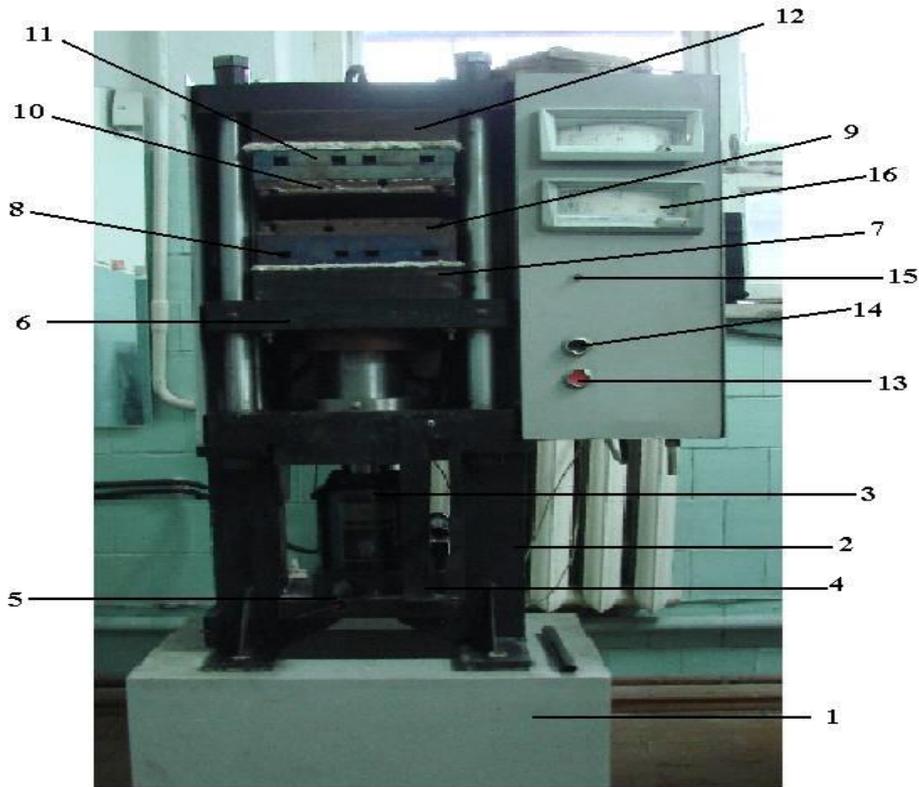


Рисунок 2.6 – Общий вид пресса: 1 - подставка для пресса, 2 - станина пресса, 3 - домкрат гидравлический, 4 - рукоятка подъёма, 5 - рукоятка спуска, 6 - подвижная плита, 7 - теплоизоляция нижняя, 8 - плита нагрева нижняя, 9 - плита охлаждения нижняя, 10 - плита охлаждения верхняя, 11 - плита нагрева верхняя, 12 - теплоизоляция верхняя, 13 - кнопка выключения нагрева, 14 - кнопка включения нагрева, 15- индикатор включения контроль температуры плит.

Образцы прессуются при температуре  $418 \pm 5$  К под давлением  $9,8 \cdot 10^6$  Па в течение 15 мин с последующим охлаждением.

#### **2.4. Метод растяжения для изучения деформационно-прочностных свойств полимеров**

Для определения прочности полимеров проводят механические испытания. Испытания полимеров на растяжение осуществляются на разрывных машинах с маятниковыми силоизмерителями [122].

Схема разрывной машины РТ-250 М-2, использованной нами, обычно широко применяют в лабораторной практике (рисунке 2.7).

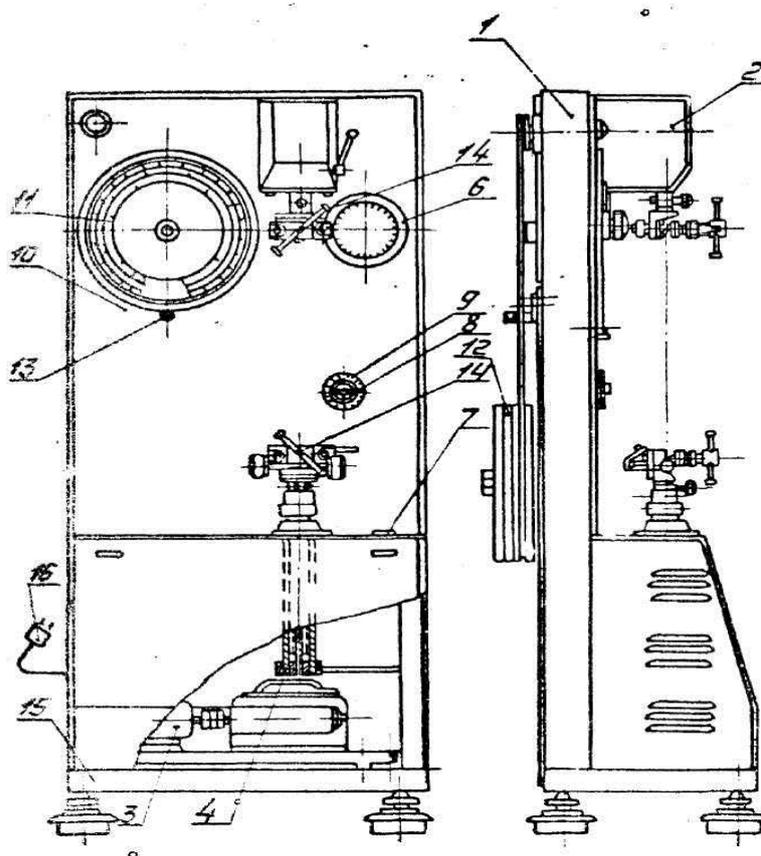


Рисунок 2.7 – Схема разрывной машины РТ-250М – 2: 1.– остов; 2.– силоизмеритель; 3. – привод; 4. – стойка выдвижная; 5. – лампа сигнальная; 6. – шкала деформации; 7. – панель нижняя; 8. – регулятор скорости; 9. – указатель скорости; 10. – панель лицевая; 11. – шкала нагрузок; 12. – маятник; 13. – рукоятка; 14. – захваты; 15. – опоры виброизолирующие; 16. – вилка штепсельная.

Образцы представляли собой двухсторонние лопатки, которые вырубались из полимерных пластин толщиной  $(1 \pm 0,2) \cdot 10^{-3}$  м штанцевым ножом. Такая форма обеспечивает надежное закрепление образцов в зажимах разрывной машины и разрушение на рабочем участке в зоне однородной деформации. Характеристика лопаток соответствует ГОСТу 11262-80.

Крепление образцов по меткам осуществляется при помощи верхнего и нижнего зажимов 14. Верхний зажим связан с силоизмерительным механизмом, нижний – с приводом 3. Скорости деформации могут быть различны от 25 до 250 мм/мин.

Остов машины представляет собой жесткую замкнутую раму, сваренную из углового и профильного проката. Остов закрывается крышками из листового алюминия. На нем крепятся все узлы и детали машины.

Исследование прочности при больших деформациях (выше 500%) растяжении осуществляли на разрывной машине, специально сконструированной для образцов с большим относительным удлинением.

Разрывная машина фиксирует значение прикладываемой силы ( $F$ ) и соответствующее ей удлинение  $\Delta l$ . По формулам (2.2 – 2.4), вычисляются значения условного напряжения, относительного удлинения и истинного напряжения при заданном удлинении соответственно:

$$\sigma_{\text{усл}} = \frac{F}{S_0}, \quad (2.2)$$

$$\varepsilon = \frac{l - l_0}{l_0} \cdot 100\%, \quad (2.3)$$

$$\sigma_{\text{реальн}} = \frac{Fl}{S_0 l_0} \quad (2.4)$$

где  $\sigma_{\text{усл}}$  – условное напряжение при заданном удлинении;  $\varepsilon$  – относительное удлинение при разрыве;  $\sigma_{\text{реальн}}$  – истинное напряжение при заданном удлинении;  $F$  – нагрузка, при соответствующем удлинении,  $l_0$ ;  $S_0 = a_0 b_0$  – начальное сечение образца, м<sup>2</sup>;  $a_0$  – начальная толщина образца, м;  $b_0$  – начальная ширина образца, м;  $l$  – длина рабочего участка образца в момент разрыва, мм;  $l_0$  — первоначальная длина рабочего участка, мм.

Коэффициент Пуассона равен  $\sim 0,5$ , т.е. считается, что объем образца при растяжении не меняется.

## 2.5. Методы исследования структуры полимеров

### 2.5.1. Оптическая микроскопия

Тонкие пленки образцов толщиной 5-10 мкм исследовали на оптическом микроскопе Latimet в поляризованном проходящем свете и морфология фиксировалась с помощью цифрового фотоаппарата. Увеличение в 500 раз.

### 2.5.2. Сканирующая электронная микроскопия

Методом сканирующего электронного микроскопа *Vega 3 LMH* (TESCAN, Чехия) с рентгеновским детектором *X-Max* для микроанализа (OXFORD, Великобритания) получали изображения поверхности образцов с высоким пространственным разрешением. Прибор позволяет исследовать структуру состав и другие особенности поверхности объекта.

Принцип работы основан на взаимодействии узкого электронного пучка с образцом. В колонне микроскопа формируется пучок электронов (зонд) и перемещается по исследуемому образцу, который помещается в камеру микроскопа. Изображение формируется поточечное, т.е. электронный пучок, падающий на поверхность исследуемого образца, разворачивается в растр по такому же принципу как формируется изображение на экране телевизора посредством электронно-лучевой трубки. Под действием электронов с поверхностью образца появляются вторичные и отражённые электроны, которые собираются в детектор с получением микрофотографии.

Сочетание электронного микроскопа *Vega 3* (TESCAN, Чехия) и рентгеновского детектора для микроанализа (OXFORD, Великобритания), позволяет исследовать одновременно строение, структуру материалов, размеры частиц, а также проводить качественный и количественный элементный анализ состава рассматриваемых образцов.

### 2.5.3. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия осуществлялась на приборе РФЭС К-ALPHA.

Принцип работы РФЭС основан на измерении энергии фотоэлектронов, выбитых из различных энергетических уровней атомов при облучении вещества рентгеновским излучением.

Схема РФЭС К-ALPHA представлена на рисунке 1. Под действием кванта света из вещества выбиваются электроны, энергия кванта  $h\nu$  в соответствии с законом сохранения энергии тратится на энергию ионизации  $E_{св}$  и сообщение

этому электрону кинетической энергии ( $E_{\text{кин}} = mv^2 / 2$ ). Процесс фотоэлектронной эмиссии описывается уравнением

$$h\nu = E_{\text{св}} + E_{\text{кин}} + \phi \quad (2.5)$$

где  $h\nu$ - энергия падающего кванта;  $E_{\text{св}}$ - энергия связи валентного электрона или электрона остового уровня;  $E_{\text{кин}}$ - кинетическая энергия вылетевшего электрона после фотоэффекта;  $\phi$ - работа выхода материала спектрометра. Поскольку величины  $h\nu$  и  $\phi$  известны, а  $E_{\text{кин}}$  определяется экспериментально, уравнение (2.5) позволяет легко рассчитать  $E_{\text{св}}$

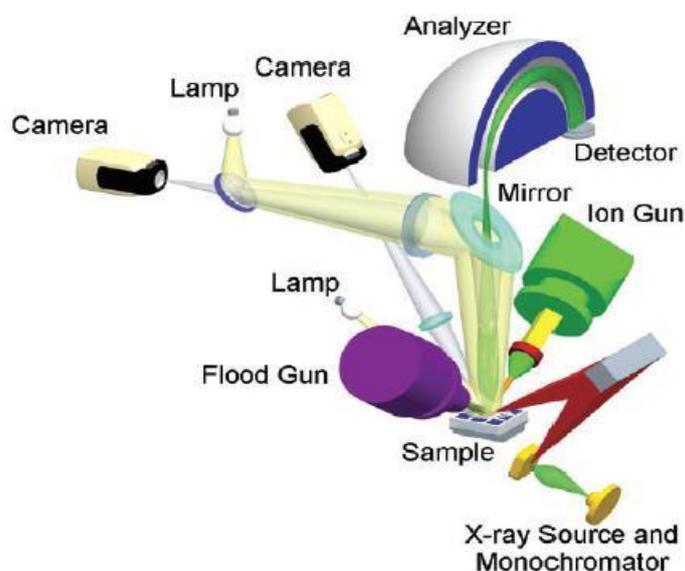


Рисунок 2.8 – Схема рентгеновского фотоэлектронного спектрометра K-ALPHA

#### 2.5.4. Инфракрасная спектроскопия

Для исследования структурных перестроек, происходящих в полимерных смесях под действием термообработки, использовали метод инфракрасной спектроскопии. Инфракрасная спектроскопия (ИКС) является одним из самых точных и распространенных методов структурного анализа и идентификации органических соединений [128–130]. Он применим для анализа и идентификации разнообразных объектов, т.к. практически любой образец может быть препарирован в виде, пригодном для получения его ИК-спектра.

ИК-спектры большинства полимеров, в отличие от УФ-спектров, дают большой набор полос поглощения, отвечающий колебаниям почти всех функциональных групп. ИК-спектроскопия охватывает интервал частот  $(12500-10) \cdot 10^2 \text{ м}^{-1}$ , при этом область частот  $(10-650) \cdot 10^2 \text{ м}^{-1}$  называют дальней

инфракрасной, область  $(4000-12500) \cdot 10^2 \text{ м}^{-1}$  – ближней, а область  $(650-4000) \cdot 10^2 \text{ м}^{-1}$  – просто колебательной, или основной инфракрасной.

Поглощение в ИК-области обусловлено колебаниями атомов, сопровождающимися изменением межатомных расстояний (валентные колебания) и углов между связями (деформационные колебания). Число полос поглощения в спектре зависит от числа атомов в молекуле.

Круг вопросов, решаемых с использованием ИК-спектроскопии, чрезвычайно широк. Так, ИК-спектры используются для идентификации полимерных материалов, структурно-группового анализа, количественного анализа, для изучения внутри- и межмолекулярного взаимодействия, установления конфигурации макромолекул, изучения кинетики полимеризации и т.д.

ИК-спектр является тонкой характеристикой вещества и служит критерием для установления идентичности или неидентичности двух соединений, поскольку каждое соединение имеет присущий только ему набор полос поглощения. Используя данные о характеристичности в совокупности с данными элементного анализа и другими химическими данными, можно определить структуру соединения [9].

Исследования проводились на ИК-Фурье спектрометре Prestige IR; использовались отпрессованные тонкие пленки толщиной несколько десятков мкм.

Работа прибора по двух лучевой схеме (рисунок 2.2) основана на нулевом методе. Радиация от источника излучения 1 направляется с помощью зеркал 2 - 5 по двум каналам: в одном канале (I) помещается исследуемый образец (6), в другом (II) - фотометрический клин (7) и образец сравнения (8).

С помощью прерывателя (9) пучки света из каналов I и II попеременно проходят через диспергирующую систему монохроматора, образуемую призмой 10 из солей LiF, NaCl или KBr, разлагаются в спектр и поступают на приемник радиации болометр (11).

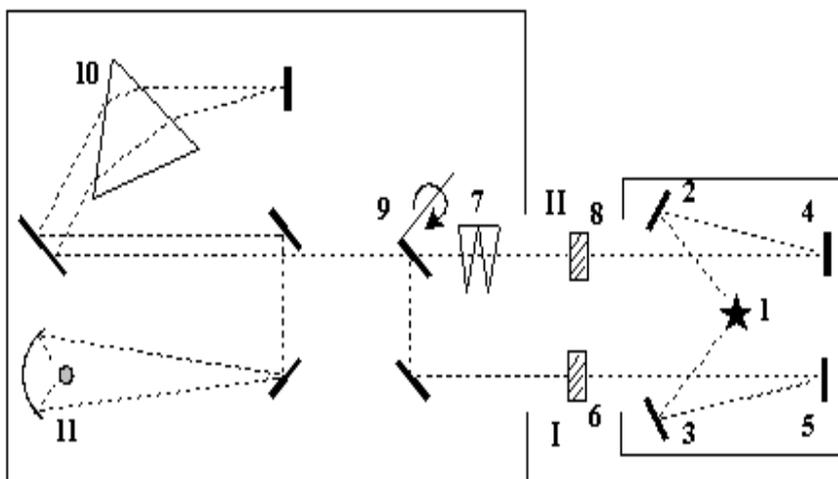


Рисунок 2.9 – Оптическая схема прибора

Условия съемки в использованном нами случае следующие: интервал съемки  $800-4400 \text{ см}^{-1}$ , число сканирований – 10, фон – KBr.

### 2.5.5. Дифференциальная сканирующая калориметрия

Метод дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), осуществляемый на приборе «Perkin Elmer Differential Scanning Calorimeter» DSC 4000 (США) применялся нами для определения влияния различного количества наполнителя на степень кристалличности изопренового эластомера.

Принцип работы калориметра с одной печью основан на регистрации теплового потока. Скорость сканирования образцов составляет 10 град/мин, а диапазон температур от 293 К до 443 К.

### 2.5.6. Лазерный дифракционный анализ размера частиц

Размеры частиц наполнителя исследовали лазерным анализатором Fritsch Analysette-22 Nanotech, диапазон измерений которого составляет от 10 нм до 2000 мкм. Метод основан на физическом принципе рассеяния электромагнитных волн, осуществляемый посредством лазерной дифракции.

## 2.6. Исследование физических свойств

### 2.6.1. Определение плотности методом гидростатического взвешивания

Плотность образцов в наших исследованиях определялась методом гидростатического взвешивания при комнатной температуре в соответствии с ГОСТом 267-73.

Суть гидростатического метода заключается в определении плотности по массе образца и объему вытесненной им жидкости с известной плотностью.

### 2.6.2. Изучение релаксации напряжения при больших деформациях

Исследование релаксационных процессов в полимерных композитах имеет большое практическое значение, так как зная кривую релаксации в широком температурно-временном интервале можно предсказать поведение материала в данных режимах его эксплуатации. Статические методы изучения механических релаксационных свойств полимеров позволяют получать сведения о процессах с большими временами релаксации. Одним из таких методов является метод релаксации напряжения (при постоянной деформации).

Если быстро растянуть образец полимера до определенной длины, то напряжение  $\sigma$ , необходимое для того, чтобы поддерживать это удлинение постоянным, будет со временем уменьшаться до постоянного значения  $\sigma_{\infty}$ , зависящего от густоты пространственной сетки полимера.

Для изучения процесса релаксации напряжения при растяжении нами использовалась усовершенствованная модель разрывной машины с термокриокамерой, позволяющая мгновенно растягивать образец до нужной деформации (рисунок 2.10).



Рисунок 2.10 – Общий вид релаксометра

Образец имел вид полоски длиной –  $95 \times 10^{-3}$  м, шириной –  $10 \times 10^{-3}$  м, толщиной –  $10^{-3}$  м. Деформация образца добивалась путем "мгновенного" перемещения нижнего зажима до необходимого удлинения, определяемого по шкале с делениями, находящейся рядом с образцом.

Верхний зажим соединен с силоизмерительной системой, которой определялось усилие, приложенное к образцу.

Деформированный образец соединялся последовательно с жесткой пружиной, поэтому деформация образца не оставалась строго постоянной. Она немного увеличивалась по мере того, как пружинящий элемент смещался при релаксации напряжения. Однако, если модуль упругости пружины гораздо больше, чем модуль образца, то релаксация напряжения будет приблизительно соответствовать условию постоянной деформации. Если пружинящий элемент имеет измеритель деформации или дифференциальный преобразователь, то можно осуществлять непрерывную запись кривой релаксации напряжения.

### **2.6.3. Метод краевого угла смачивания для определения поверхностного натяжения**

Для определения поверхностного натяжения твердых полимеров и полимерных композитов использовали метод краевого угла смачивания полимерной горизонтальной подложки каплей жидкости с известным поверхностным натяжением. Краевой угол смачивания определяли по методу проекции капли, т.е. каплю жидкости на горизонтальной исследуемой поверхности проецировали на экран и по фотографии определяли угол между касательной к капле в точке соприкосновения трех фаз и поверхностью образца. Точность такого определения оценивается в 1-5 градусов. Угол смачивания ( $\theta$ ) определяли по основным размерам капли жидкости, наносимой на твердую поверхность: высоте ( $h$ ) и диаметру основания ( $d$ ) (рисунок 2.11), пользуясь формулами [131, 132, 133]:

$$\text{при } \theta < 90^\circ \quad \cos \theta = \frac{(d/2)^2 - h^2}{(d/2)^2 + h^2} \quad (2.6)$$

при  $\theta > 90^\circ$   $\cos \theta = 1 - \frac{h}{d/2}$  (2.7)

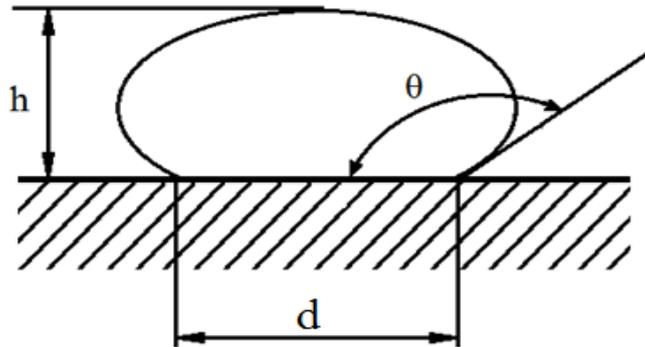


Рисунок 2.11 – Схема определения краевого угла смачивания:  $h$  – высота капли,  $r$  – радиусу площади контакта капли с исследуемой поверхностью,  $\theta$  – краевой угол смачивания

Поверхностное натяжение на границах раздела полимер – жидкость и полимер – пар рассчитывали по формулам (2.8, 2.9), полученным автором [9] из уравнения Юнга – Дюпре.

$$\gamma_{\text{ТЖ}} = \gamma_{\text{ж}} \left[ \frac{2-3\cos\theta+\cos^3\theta}{4} \right]^{\frac{1}{3}}, \quad (2.8)$$

$$\gamma_{\text{ТП}} = \gamma_{\text{ж}} \left\{ \left[ \frac{2-3\cos\theta+\cos^3\theta}{4} \right]^{\frac{1}{3}} + \cos\theta \right\}, \quad (2.9)$$

где  $\gamma_{\text{ТЖ}}$  и  $\gamma_{\text{ТП}}$  – поверхностное натяжение на границе «твердое тело – жидкость» и «твердое тело – пар» соответственно.

Смачивающая жидкость не должна взаимодействовать с полимерной подложкой. Такой жидкостью был выбран глицерин.

#### 2.6.4. Диэлектрический метод исследования

Для измерения диэлектрических свойств смесей полимеров в широком интервале температур был приспособлен стандартный прибор МЛЕ, работающий по принципу уравновешенного моста. В качестве генератора использовался прибор ГЗ-4, а в качестве пуль-индикатора-осциллограф С1-1. Образец полимера в виде диска диаметром  $50 \cdot 10^{-3}$  м и толщиной  $10^{-3}$  м закреплялся в измерительной ячейке, установленной в термокриокамере. Для

лучшего контакта образец полимера покрывался станиолевой фольгой. Измерения проводились на частотах 400, 1000 и 5000 Гц. Температура образца измерялась с помощью термопары с точностью  $\pm 1,5$  К. Перед измерениями воздух из измерительной ячейки откачивался форвакуумным насосом РВН-220. Образец термостатировался в течение 30 минут. Для контроля полученных данных применялся прибор для измерения диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь «DIGITAL C – TG  $\Delta$  METER mod. 019B».

## **Выводы к главе 2**

Большое распространение полимерных материалов на основе изопренового эластомера (СКИ-3) обусловило выбор объектов исследования. В работе были изучены композиты на основе СКИ-3 и ПЭНП, наполненных малыми добавками наночастиц алюминия и сажи. Концентрацию наночастиц меняли по экспоненциальному закону, для большего охвата области малых (до 5 масс. %) концентраций.

Анализ литературных данных позволил выяснить наличие большого интереса к изучению свойств композиций в области малых добавок. Поэтому обоснованы выбор составов исследуемых полимерных композитов и технологии приготовления. Описаны методы исследования, использованных в работе, таких как, оптическая и электронная микроскопии, дифференциальная сканирующая калориметрия, рентгеновская фотоэлектронная и инфракрасная спектроскопии, а также методы определения плотности, размера частиц, поверхностного натяжения, деформационно-прочностных, релаксационных и диэлектрических свойств полимерных композитов.

## ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ И СТРУКТУРЫ НАНОМОДИФИЦИРОВАННЫХ СМЕСЕЙ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ СКИ-3/ПЭНП

### 3.1. Анализ распределения по размерам частиц алюминия и сажи

Анализ размеров частиц наполнителя показал, что порошки алюминия состоят из наночастиц большая часть которых от 20 до 30 нм (рисунок 3.1).

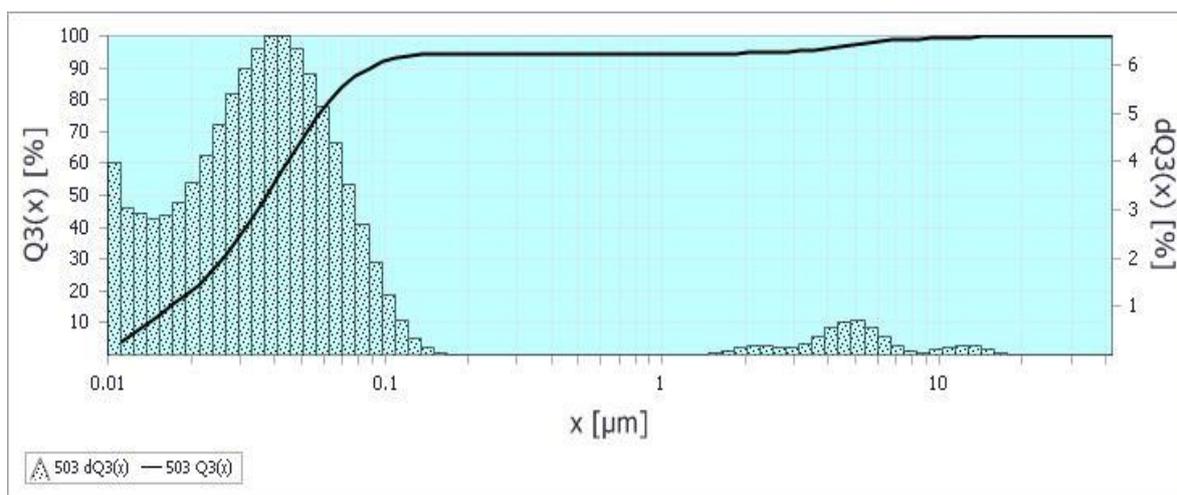


Рисунок 3.1 – Распределение наночастиц алюминия по размерам

В отличие от инертного алюминия сажа очень активна и частицы образуют агломераты размерами от 100 нм до 10 мкм (рисунок 3.2).

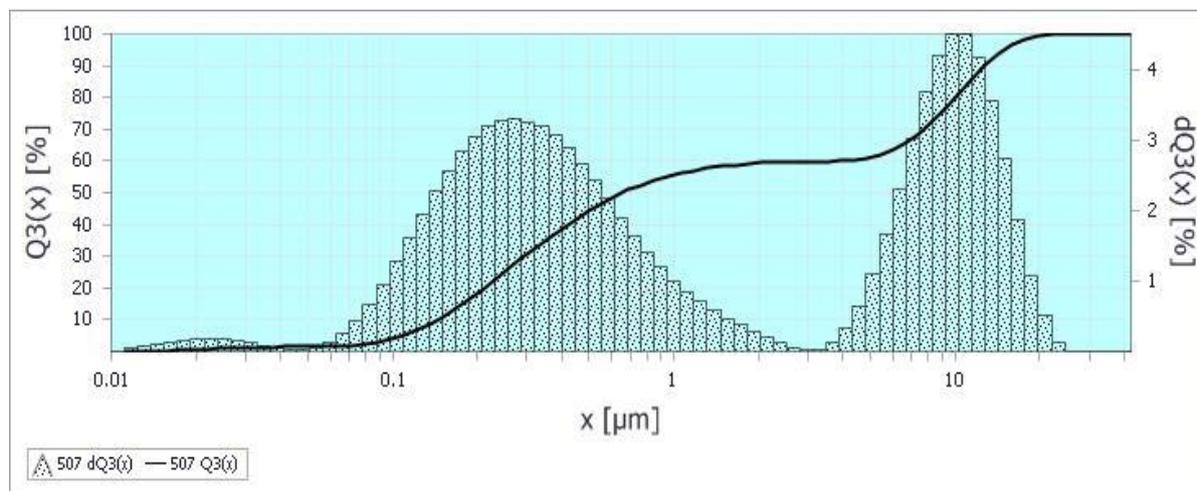


Рисунок 3.2 – Распределение частиц сажи ДГ-100 по размерам

Однако в процессе перемешивания на вальцах сажевые ассоциаты разрушаются до наноразмеров. Как видно из данных теневого электронного микроскопа в композите СКН-26/ПВХ, наполненного 0,1 масс. % сажи (рисунок 3.3), частицы сажи имеют размер порядка 30 нм.

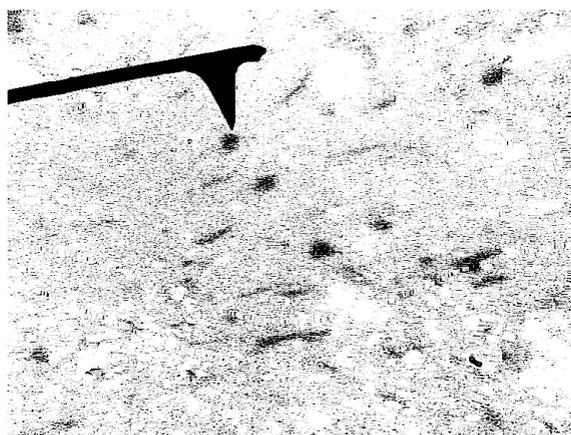


Рисунок 3.3 – Снимок, полученный электронным теневым микроскопом для композита 80 масс. % СКН-26 + 20 масс. % ПВХ + 0,1 масс. % сажа

Кантилевер приведен для масштаба: диаметр кончика иглы составляет 10 нм, длина – 10 мкм. Средний размер частиц составляет порядка 20-30 нм, максимальный размер порядка 2 мкм, что подтверждает разрушение крупных агрегатов.

Как показали авторы работ [134, 135] агломераты сажи дробятся на части под действием напряжений, возникающих при смешении. Другой подход состоит в том, что агломераты испытывают «коррозию», при которой из их поверхности выламываются маленькие кусочки [136]. Дальнейшие исследования авторов [137] проведенные с помощью прозрачного вискозиметра типа «конус-плоскость», с применением жидкостей и полимерных расплавов с широким диапазоном вязкости показало, что работают оба механизма. На первых стадиях агломераты, в основном, разрушаются, а затем следует «коррозия».

### **3.2. Исследование морфологии композитов методами оптической и электронной микроскопии**

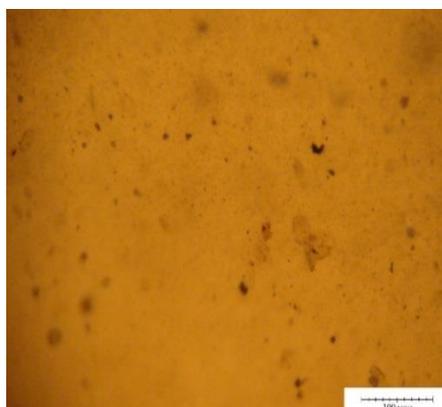
Физические свойства нанокомпозитов определяются их морфологией, структурой исходных компонентов, особый интерес предоставляют данные прямых методов исследования. Наличие четкой информации о морфологии тройной системы (СКИ-3+ПЭНП+нанонаполнитель) способствует правильной интерпретации экспериментальных результатов, полученных различными физическими методами. Для выбора объектов исследования следует выяснить

состояние надмолекулярных образований, степень кристалличности, возможность кристаллизации при деформации или наличии наночастиц различной природы.

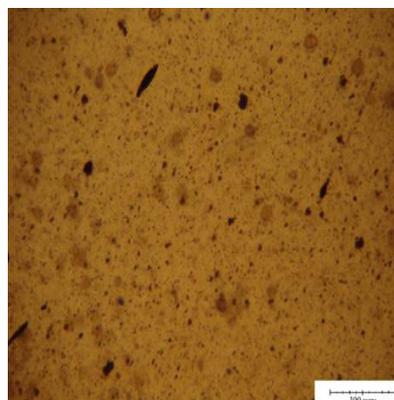
Важно иметь представление о морфологии композита или различных содержаниях наночастиц.

Для анализа экспериментальных данных, полученных в процессе исследования физических свойств наноуполненных смесей полимеров и с целью получения информации об особенностях их морфологии в работе использованы наиболее часто применяемые прямые методы изучения строения структуры и морфологии полимеров: оптической и сканирующей электронной микроскопии, рентгенно-структурного анализа, дифференциальной сканирующей калориметром, лазерного дифракционного анализа. Использованные методы позволили получить информацию о надмолекулярных образованиях, степени кристалличности смесей и размерах частиц наполнителя.

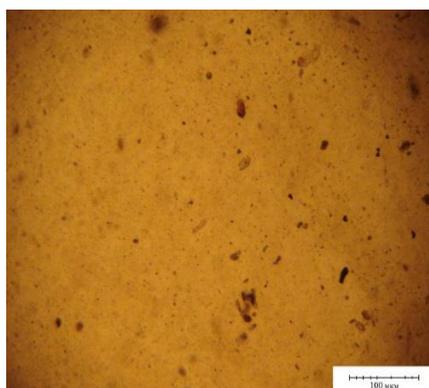
На рисунке 3.1 представлены микрофотографии структуры 100 масс% СКИ-3 с различными содержаниями сажи (увеличение в 500раз). Приведенные на рисунок 3.4 микрофотографии морфологии композита СКИ-3 + сажа свидетельствуют о том, что морфология меняется в зависимости от концентрации сажи.



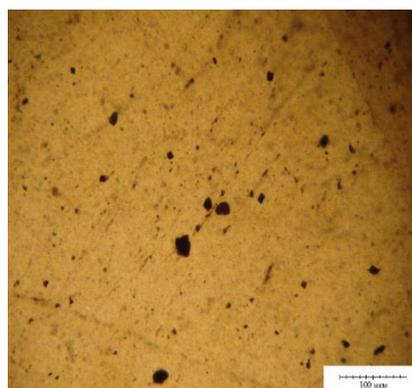
а)



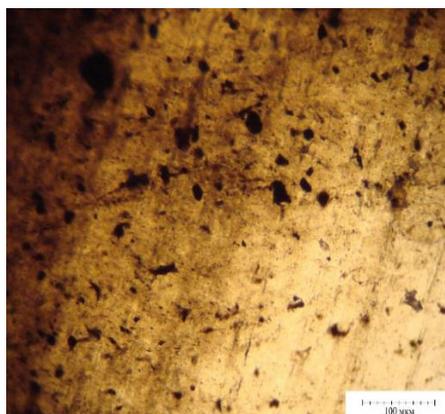
б)



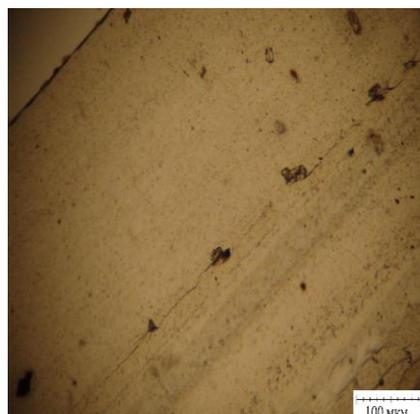
в)



г)



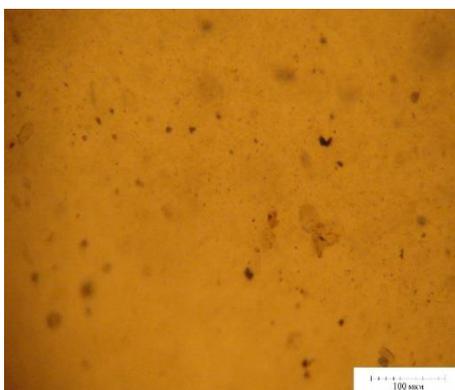
д)



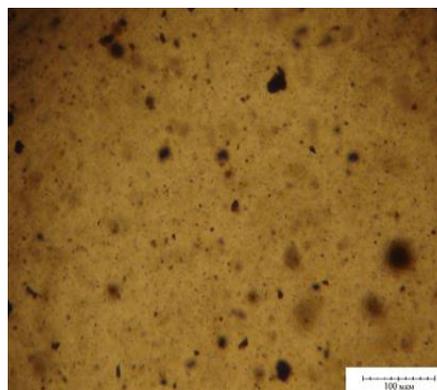
е)

Рисунок 3.4 – Микрофотографии структуры 100 масс. % СКИ-3 с добавлением сажи: а) 0; б) 0,1; в) 0,27; г) 0,73; д) 1,99; е) 5,37 масс. %

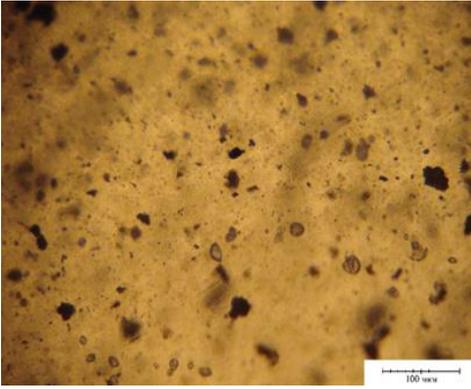
Замена сажи в СКИ-3 частицами алюминия (рисунок 3.5) так же существенно меняет морфологию композита.



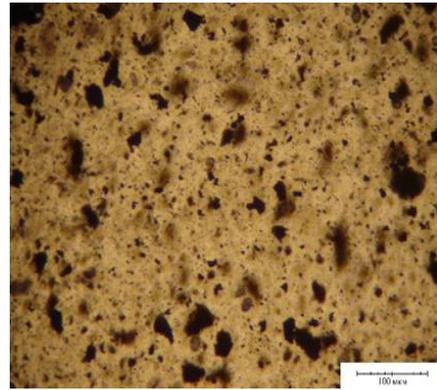
а)



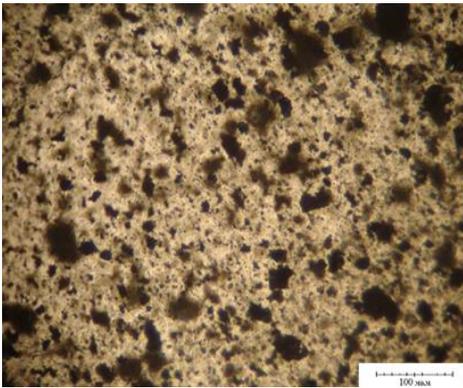
б)



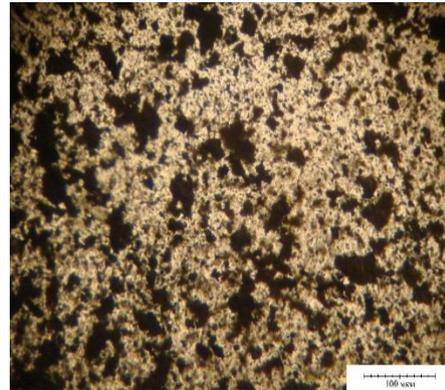
в)



г)



д)



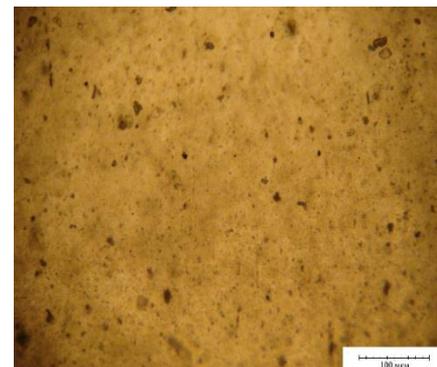
е)

Рисунок 3.5 – Микрофотографии структуры 100 масс. % СКИ-3 с добавлением алюминия: а) 0; б) 0,1; в) 0,27; г) 0,73; д) 1,99; е) 5,37 масс. %

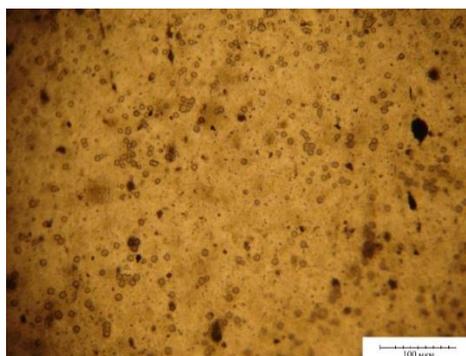
«В композите с сажей видны оптически прозрачные округлой формы частицы ПЭНП (рисунок 3.6в), окруженные более темной границей, по-видимому, частицы сажи располагаются на границе раздела эластомера и полиэтилена» [166].



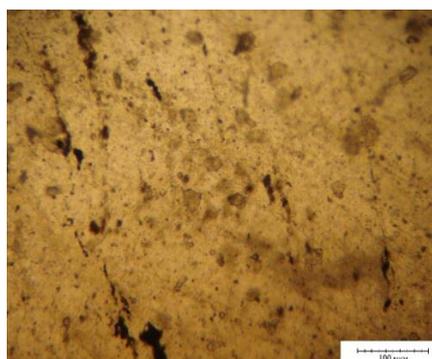
а)



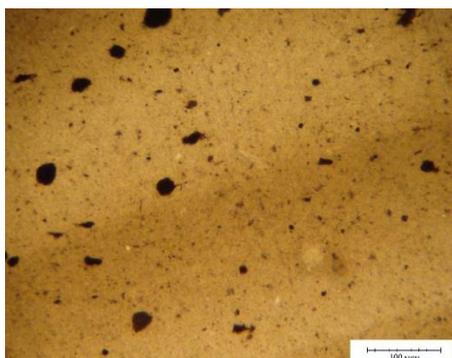
б)



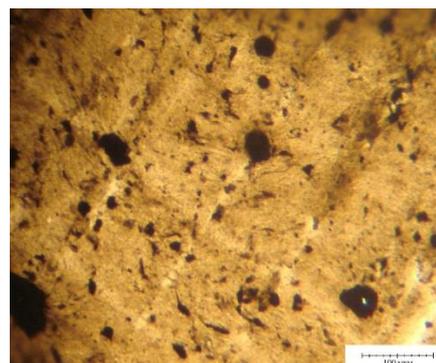
в)



г)



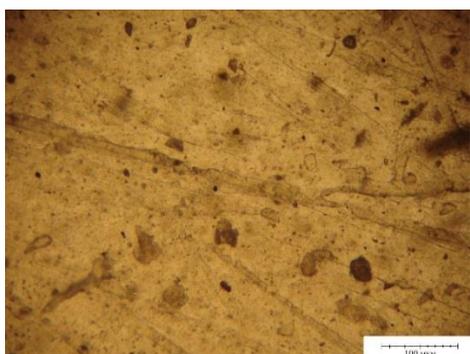
д)



е)

Рисунок 3.6 – Микрофотографии структуры композита 95 масс. % СКИ-3+ 5 масс. % ПЭНП с добавлением сажи: а) 0; б) 0,1; в) 0,27; г) 0,73; д) 1,99; е) 5,37 масс. %

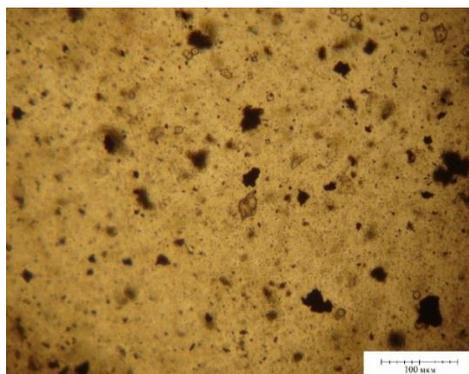
«Подобные частицы наблюдаются и в композите с алюминием (рисунок 3.7в). По-видимому, полиэтилен успевает локализоваться в эластомере при медленном охлаждении, так как СКИ-3 и ПЭНП взаимонерастворимы. Аналогичную картину наблюдали авторы в работах [138, 139] при исследовании молекулярной подвижности и релаксационных явлений смеси полипропилена (ПП) и изопренового каучука (СКИ-3)» [166].



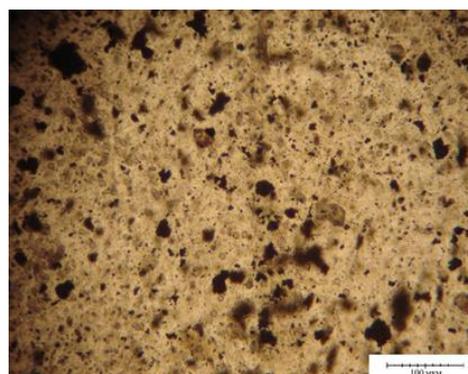
а)



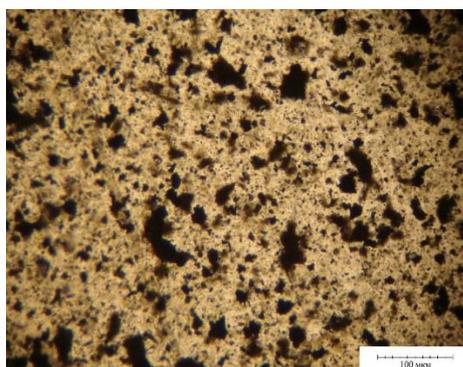
б)



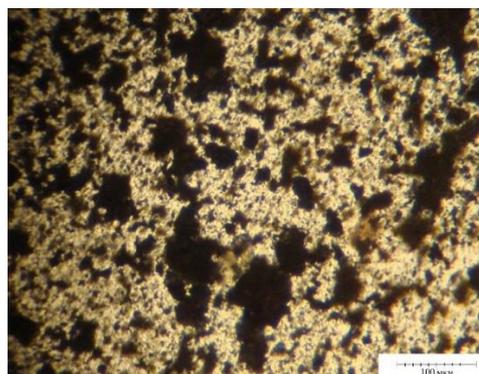
в)



г)



д)



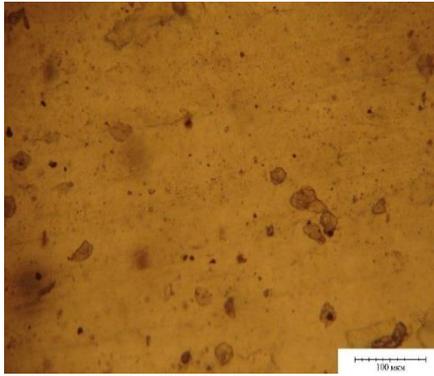
е)

Рисунок 3.7 – Микрофотографии структуры композита 95 масс. % СКИ-3 + 5 масс. % ПЭНП с добавлением алюминия: а) 0; б) 0,1; в) 0,27; г) 0,73; д) 1,99; е) 5,37 масс. %

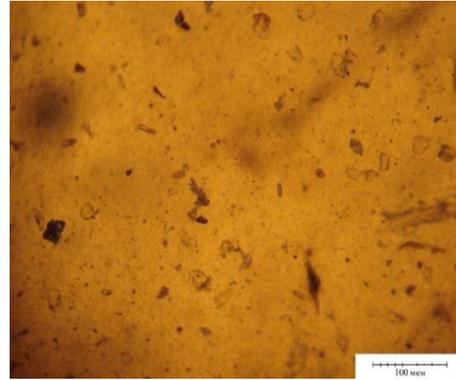
Морфологии композитов на основе 80 масс. % СКИ-3 + 20 масс. % ПЭНП, модифицированных сажей и алюминием (рисунки 3.8 и 3.9) идентичны морфологиям предыдущих композитов (рисунки 3.4 – 3.7). Из рисунков видно, что неоднородности распределены в матрице СКИ-3 равномерно. Но изменение концентрации ПЭНП в композите влияет и на форму и ориентацию неоднородностей. Можно предположить, что часть частиц нанонаполнителей, занимая межфазные области (кристалл – некристаллическая часть ПЭНП), диффузионный слой СКИ-3 – ПЭНП (некристаллические области), создают крупные структурные образования в композите размерами от нескольких микрометров до 50 микрометров.

Результаты исследования морфологии оптическим методом показывают, что образовавшиеся в композите частицы распределены в матрице СКИ-3

равномерно. В композитах, модифицированных сажей с добавлением ПЭНП не наблюдаются изменения концентраций структурных образований (рисунки 3.4, 3.6, 3.8). В модифицированных алюминием смесях СКИ-3+ПЭНП, наблюдаются изменения концентрации структурных образований с увеличением доли ПЭНП в смеси (рисунки 3.5, 3.7, 3.9)



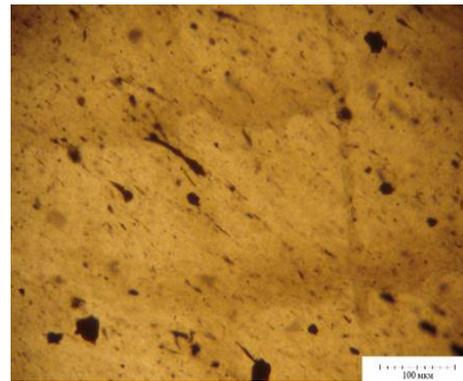
а)



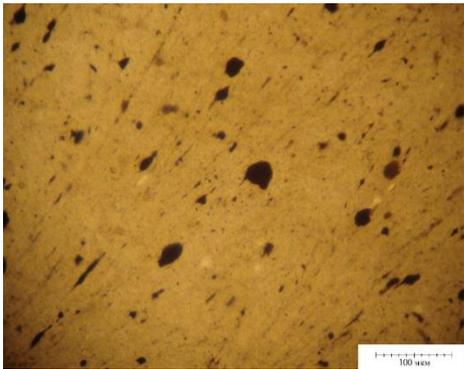
б)



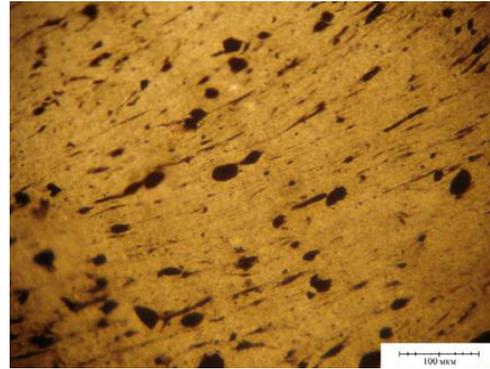
в)



г)

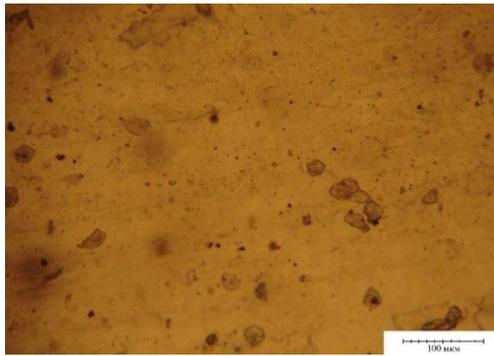


д)

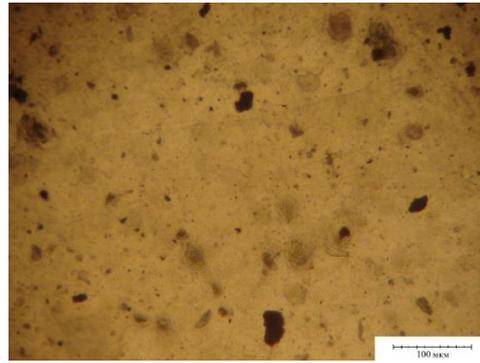


е)

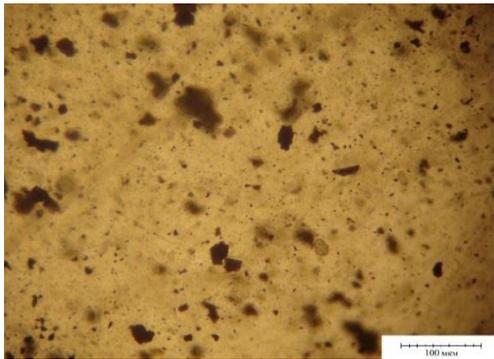
Рисунок 3.8 – Микрофотографии структуры композита 80 масс. % СКИ-3+ 20 масс. % ПЭНП с добавлением сажи: а) 0; б) 0,1; в) 0,27; г) 0,73; д) 1,99; е) 5,37 масс. %



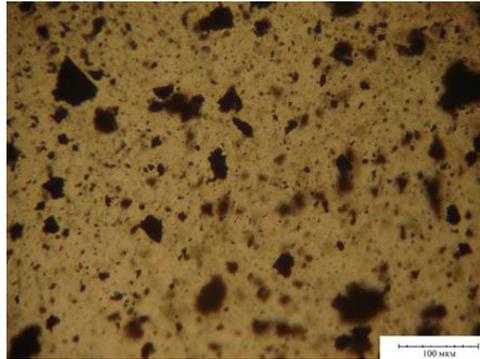
а)



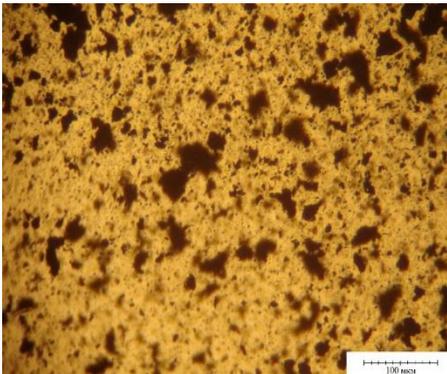
б)



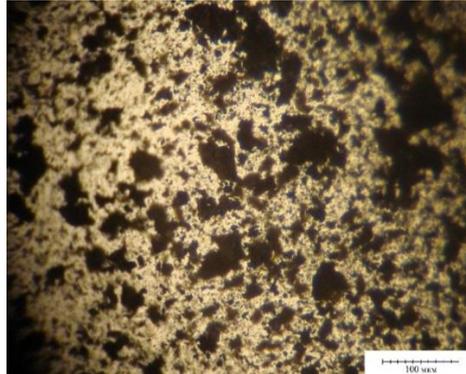
в)



г)



д)



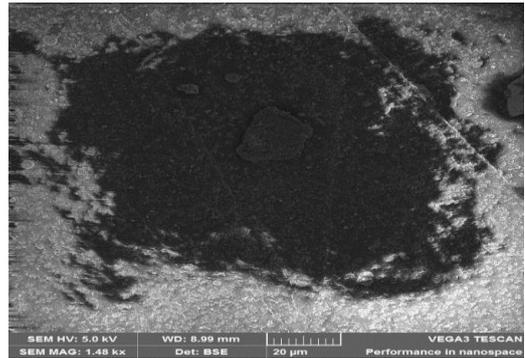
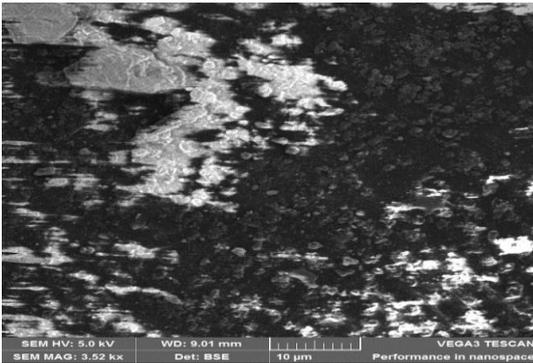
е)

Рисунок 3.9 – Микрофотографии структуры композита 80 масс. % СКИ-3+ 20 масс. % ПЭНП с добавлением алюминия: а) 0; б) 0,1; в) 0,27; г) 0,73; д) 1,99; е) 5,37 масс. %

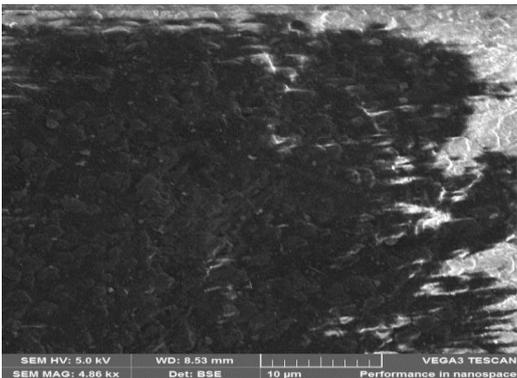
### **3.3. Результаты исследований структуры нанокompозитов сканирующим электронным микроскопом**

Одними из основных задач настоящей работы являлись исследования прочности при растяжении и поверхностных характеристик. В связи с этим представлял интерес более детальное изучение морфологии поверхности методом сканирующего электронного микроскопа. В работах [12, 23, 75]

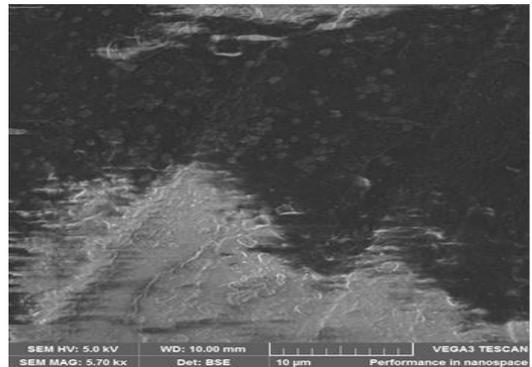
показано, что в зависимости от соотношения компонентов в композитах и их предыстории состояние поверхности претерпевает существенные изменения. И эти изменения отражаются на их макроскопических характеристиках. Из рисунков 3.10 видно, что морфология поверхности композита значительно меняется при повышении содержания частиц алюминия.



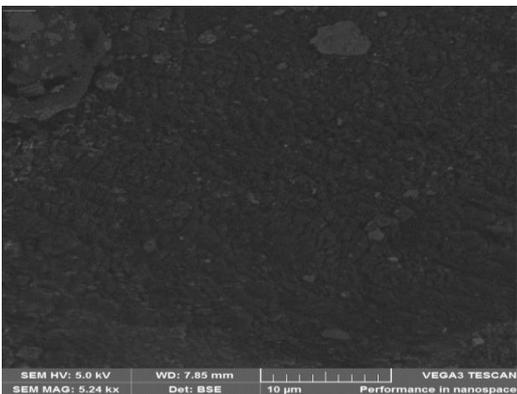
а)



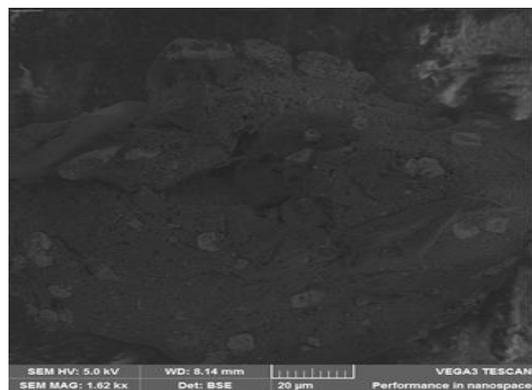
б)



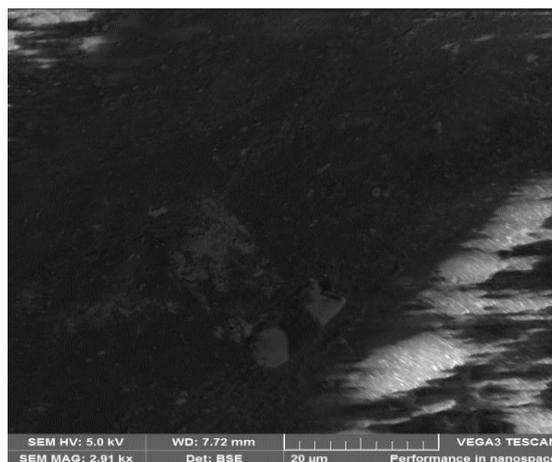
в)



г)



д)



е)

Рисунок 3.10 – Снимки СЭМ для композита 95 масс. % СКИ-3 +5 масс. % ПЭНП с содержанием алюминия: а) без добавок; б) 0,1 масс. %; в) 0,271 масс. %; г) 0,73 масс. %; д) 1,99 масс. %; е) 5,37 масс. %

Поверхность композитов меняется от микрогетерогенной с вкраплениями частиц на поверхности до макрогетерогенной.

Сравнение снимков рисунка 3.10 приводит к следующему выводу: при малых добавках алюминия наблюдается четкое распределение компонентов (СКИ-3 и ПЭНП), наблюдаемые образования при 0,1 и 0,271 масс. % алюминия «распределяются» равномерно к концентрации 0,73, 1,99 и 5,37 масс.% алюминия в смеси СКИ-3 (95 масс.%) + ПЭНП (5 масс. %). Можно заметить, что они оказывают более существенное влияние на структуры исходных образцов и переходного (диффузионного) слоя.

Частицы алюминия при малых добавках равномерно распределяются в матрице полимера, о чем свидетельствуют данные элементного сканирования поверхности, полученные на электронном микроскопе (рисунок 3.11 а), однако при повышении содержания алюминия до 5,37 масс. % часть наночастиц выстраивается в кривые линии, как бы огибая надмолекулярные образования полимера, выбирая, по-видимому, наиболее энергетически выгодные положения при смешении в расплаве (рисунок 3.11 б).

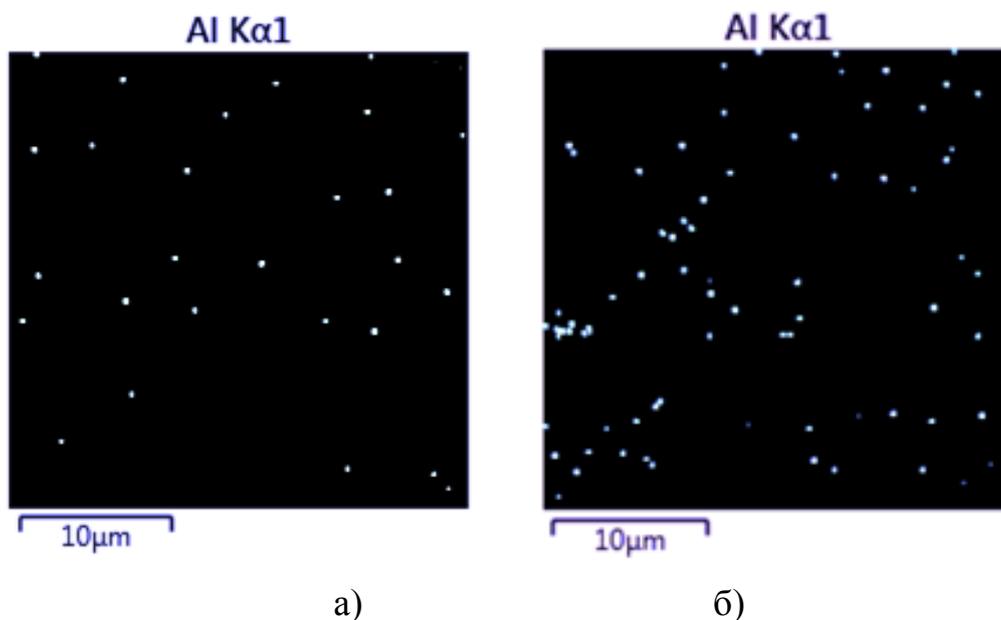


Рисунок 3.11 – Распределение алюминия по поверхности SKI-3, содержащего: а) 0,1 масс. %; б) 5,37 масс. % частиц наполнителя

Аналогичное распределение частиц технического углерода по границе раздела фаз наблюдали авторы в работе [140] для некоторых гетерогенных полимерных смесей, которое приводит к сверхаддитивной электропроводности.

Такое перераспределение частиц обусловлено термодинамической выгодностью этого процесса. Частицы наполнителя вводятся в расплав полимеров, аналогично смешению жидкостей с твердыми частицами. Как известно локализации твердых частиц на границе двух жидкостей описывается термодинамическим уравнением [141]:

$$\frac{(\gamma_{13}-\gamma_{23})}{\gamma_{12}} = \cos\theta,$$

где  $\gamma_{13}$  – поверхностное натяжение на границе первой жидкости с твердой поверхностью,  $\gamma_{23}$  – поверхностное натяжение на границе второй жидкости с твердой поверхностью,  $\gamma_{12}$  – поверхностное натяжение между жидкостями,  $\theta$  – угол смачивания.

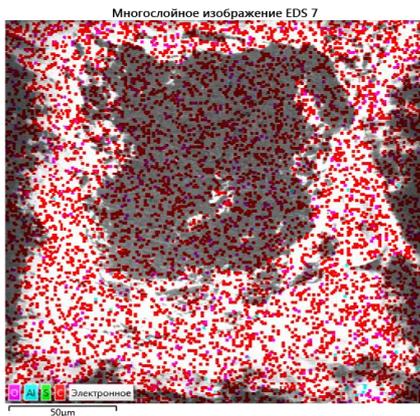
При абсолютном смачивании  $\cos \theta \rightarrow 1$ , тогда  $\frac{(\gamma_{13}-\gamma_{23})}{\gamma_{12}} \rightarrow 1$  или  $\gamma_{13} - \gamma_{23} \rightarrow \gamma_{12}$ ;

при  $\cos \theta \rightarrow 0$  ( $\theta \rightarrow \frac{\pi}{2}$ ), тогда  $\frac{(\gamma_{13}-\gamma_{23})}{\gamma_{12}} \rightarrow 0$ , т.к.  $\gamma_{12} \neq 0$ , то  $\gamma_{13} \rightarrow \gamma_{23}$ ;

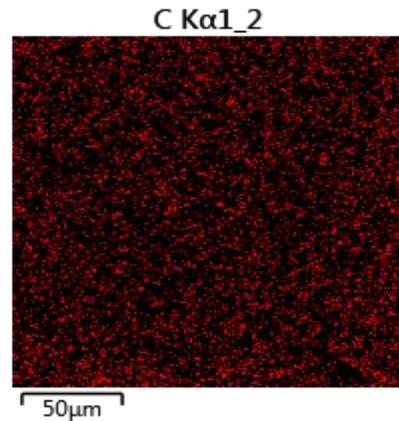
при абсолютном не смачивании  $\cos \theta \rightarrow -1$ , тогда  $\frac{(\gamma_{13} - \gamma_{23})}{\gamma_{12}} \rightarrow -1$ , что выполняется при следующем условии:  $\gamma_{13} + \gamma_{12} \rightarrow \gamma_{23}$ .

Из приведенных условий следует, что такая локализация термодинамически выгодна при любом угле смачивания твердой поверхности жидкими фазами, кроме значения угла равного 0. Значит, в подавляющем большинстве случаев наполнитель (выше 5 масс. %) должен локализоваться на границе раздела фаз.

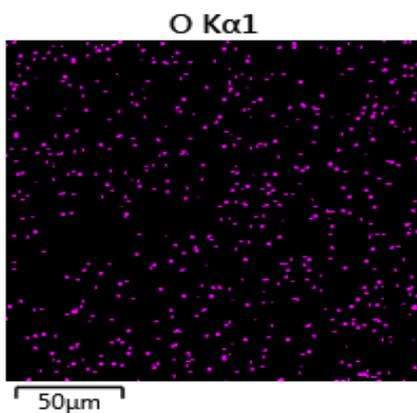
Исследование атомарного состава, электронного и многослойного изображений модифицированного алюминия СКИ-3 методами сканирующей электронной микроскопии и рентгеноспектрографии показало, что атомы углерода, серы, цинка и кислорода в композите распределены равномерно (рисунок 3.12).



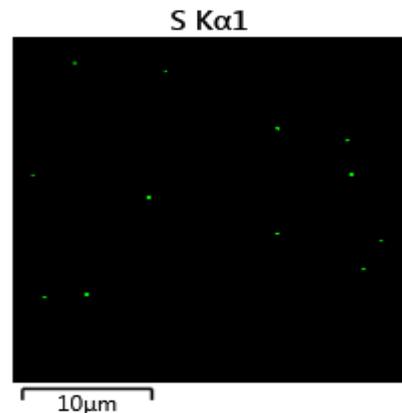
а)



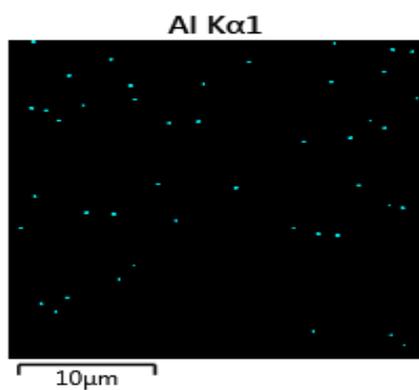
б)



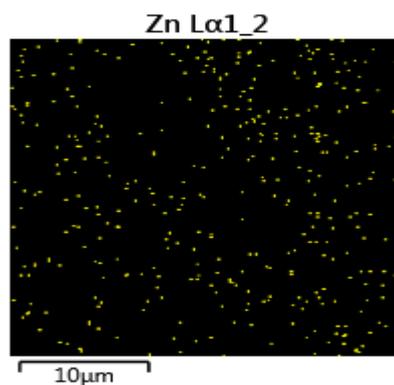
в)



д)



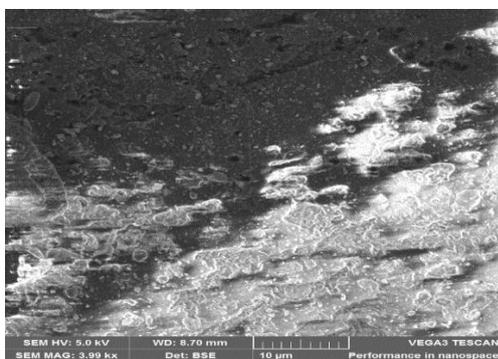
г)



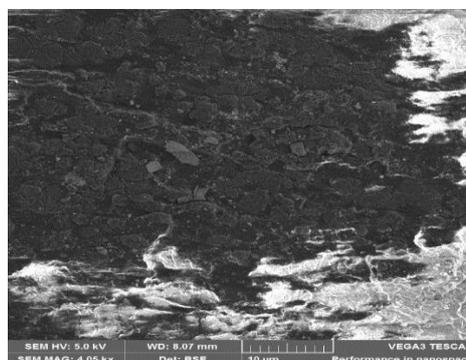
е)

Рисунок 3.12 – Распределение атомов в композите на основе СКИ-3 100%+0,1 масс. % Al: а) все атомы композита, б) атомы углерода, в) атомы кислорода, г) атомы серы, д) атомы алюминия, е) атомы цинка

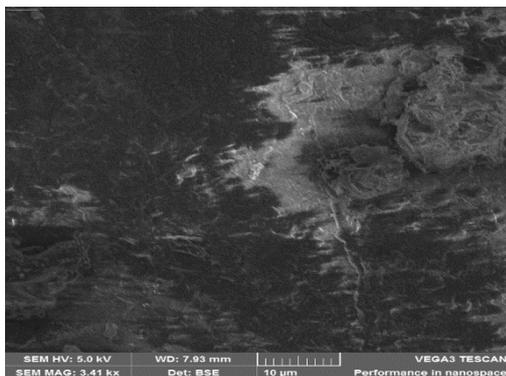
Электронные снимки (рисунок 3.13) показывают, что изменение концентрации алюминия существенно влияет на морфологию композита. Аналогичные результаты были получены при исследовании морфологии композитов в проходящем поляризованном свете.



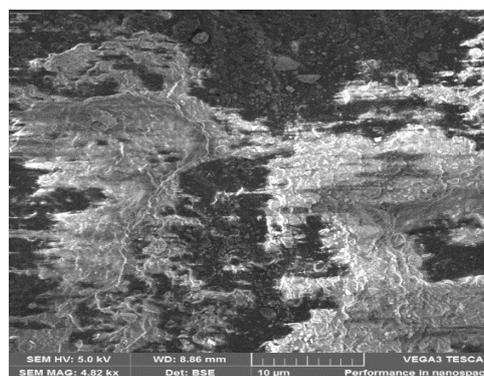
а)



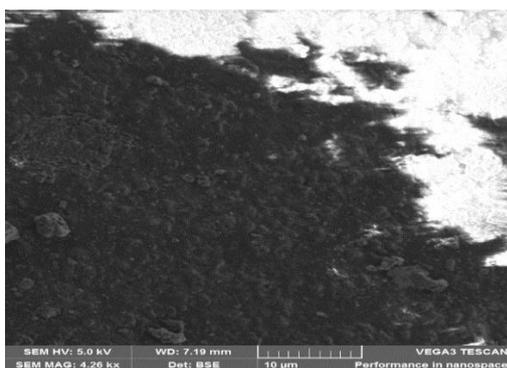
б)



в)



г)



д)



е)

Рисунок 3.13 – Электронные снимки: а) СКИ-3 100% содержащего: а) 0 %, б) 0,1%, в) 0,27%, г) 0,73%, д) 1,99%, е) 5,37% частиц алюминия

Большой интерес представляет изменение концентрации атомов С, О, S, Al и Zn в композите с изменением концентрации наночастиц алюминия по данным рентгеноспектрографии (рисунки 3.11 – 3.14, 3.17).

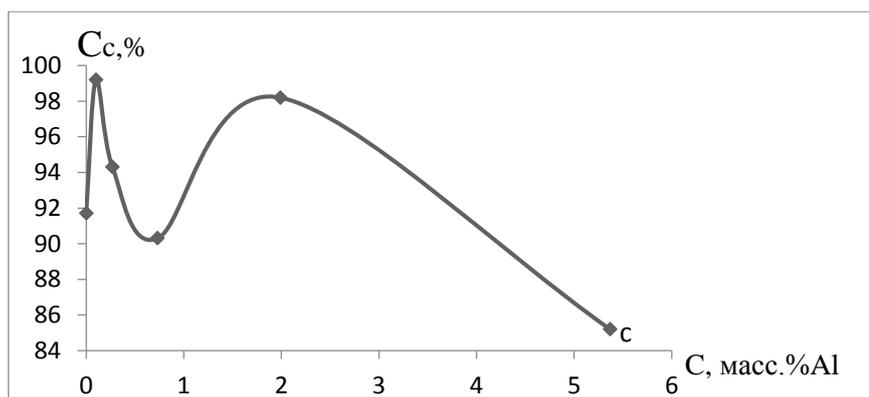


Рисунок 3.14 – Зависимость содержания атомов углерода (в процентах) от концентрации алюминия в СКИ-3

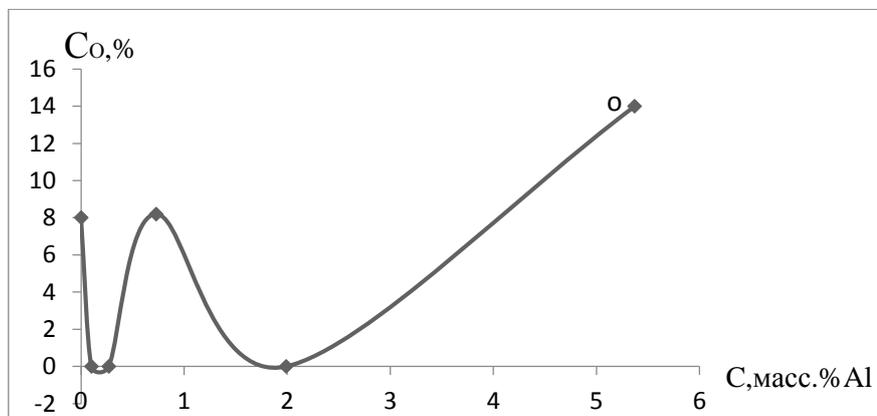


Рисунок 3.15 – Зависимость содержания атомов кислорода (в процентах) от концентрации алюминия в СКИ-3.

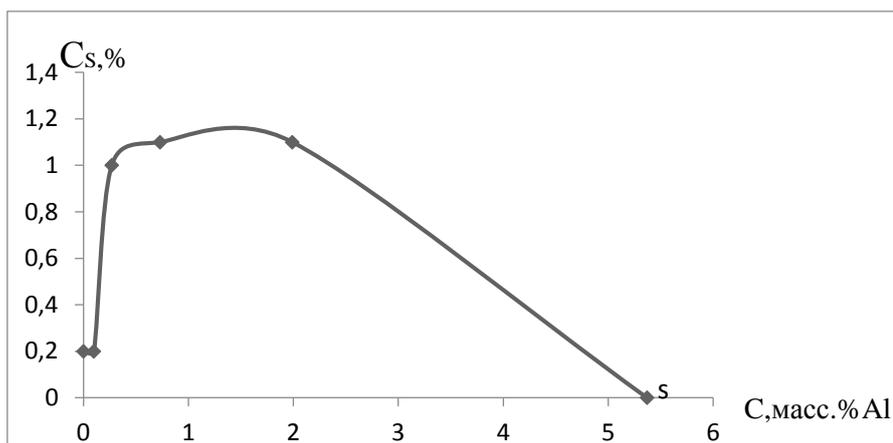


Рисунок 3.16 – Зависимость содержания атомов серы (в процентах) от концентрации алюминия в СКИ-3

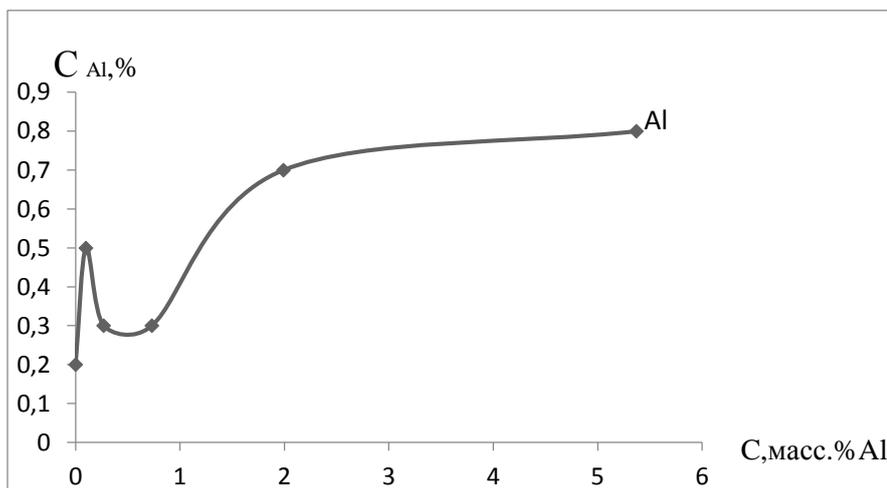


Рисунок 3.17 – Зависимость содержания атомов алюминия (в процентах) от концентрации алюминия в СКИ-3.

Из данных сканирующей электронной микроскопии видно (рисунки 3.14-3.17), что при концентрациях 0,1, 0,27, 0,73 масс. % частиц алюминия на кривых зависимостях количества атомов С, О, S и Al от концентрации алюминия в смеси проявляются аномалии. Природа этих отклонений от аддитивности пока нам неизвестна. Для этого необходимы дополнительные исследования.

Аналогичная картина имеет место при исследовании композитов на основе СКИ-3 методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (глубина 10 нм, рисунки 3.18-3.21).

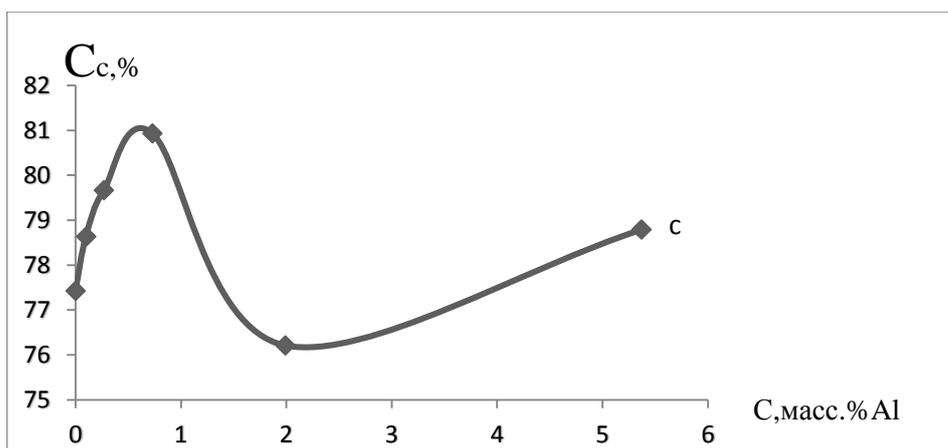


Рисунок 3.18 – Зависимость содержания атомов углерода (в процентах) от концентрации алюминия в СКИ-3.

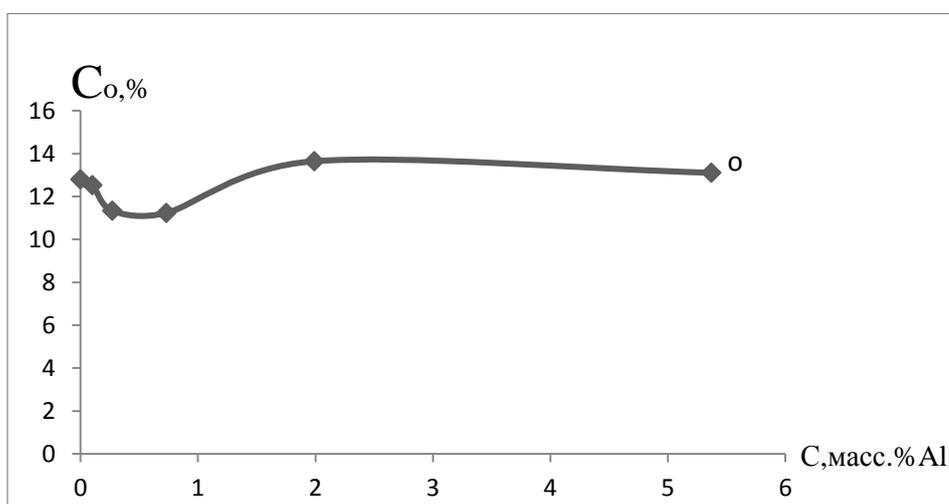


Рисунок 3.19 – Зависимость содержания атомов кислорода (в процентах) от концентрации алюминия в СКИ-3.

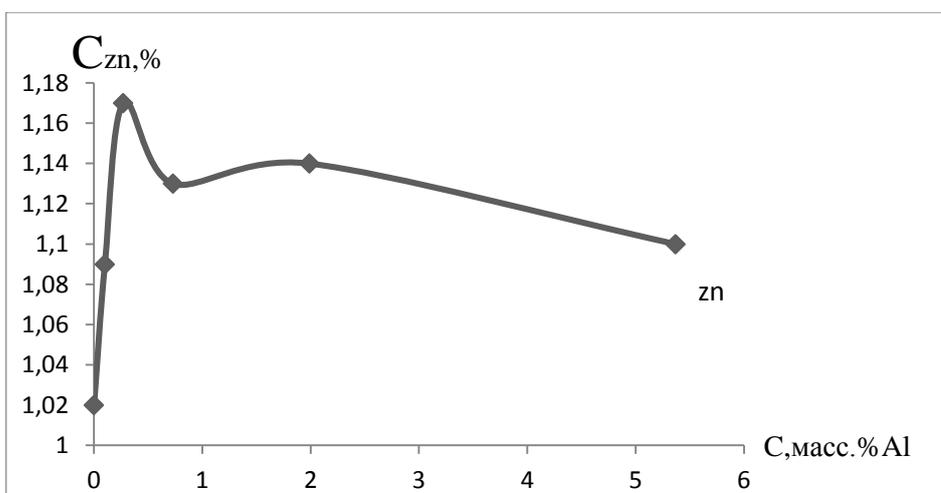


Рисунок 3.20 – Зависимость содержания атомов цинка (в процентах) от концентрации алюминия в СКИ-3.

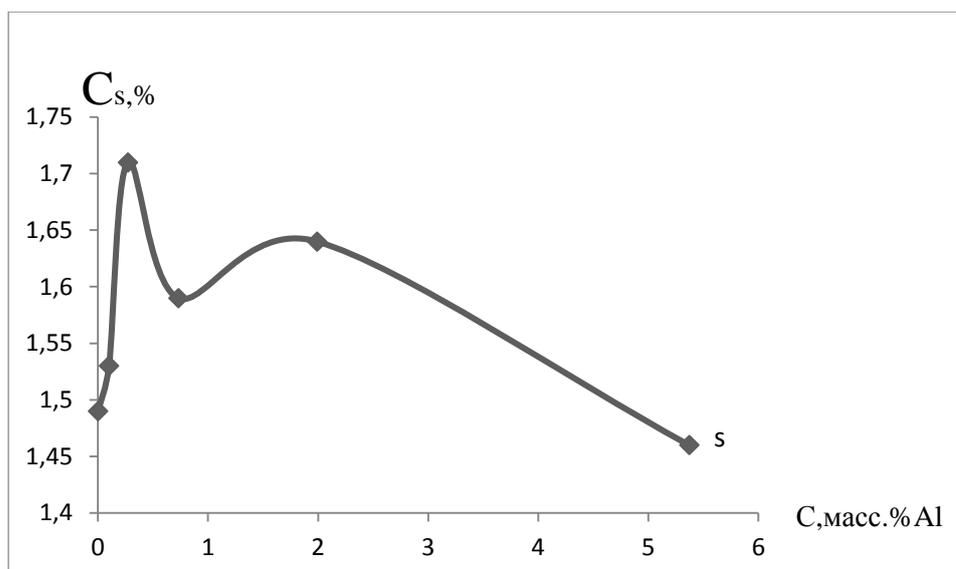


Рисунок 3.21 – Зависимость количества атомов серы (в процентах) от концентрации алюминия в СКИ-3.

Распределения частиц алюминия, углерода, кислорода и серы по поверхности эластомера СКИ-3 представлены на рисунках 3.22 - 3.25.

$N(\text{Al}) \times 10^{-8}, \text{ м}^{-2}$

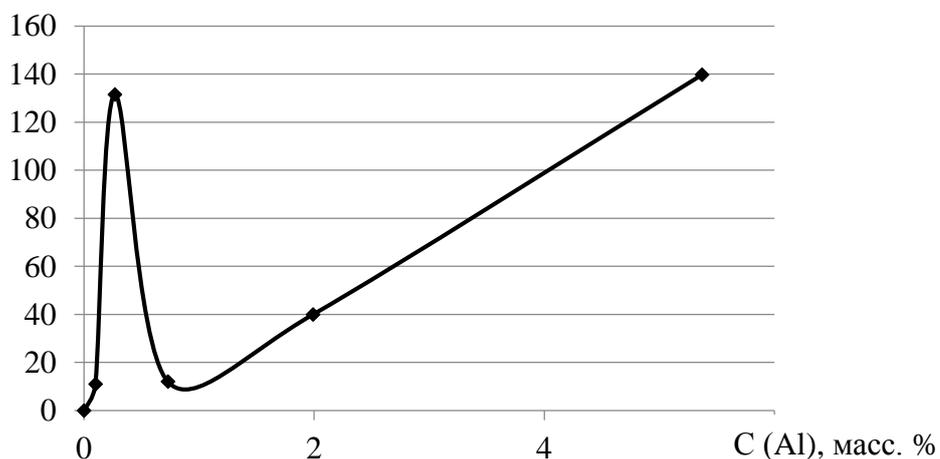


Рисунок 3.22 – Поверхностная плотность распределения частиц алюминия ( $N(\text{Al})$ ) в эластомере СКИ-3

Из рисунков 3.22 - 3.25 видно, что при концентрации 0,27 масс. % наночастиц плотность распределения алюминия, углерода, кислорода и серы по поверхности СКИ-3 максимальна.

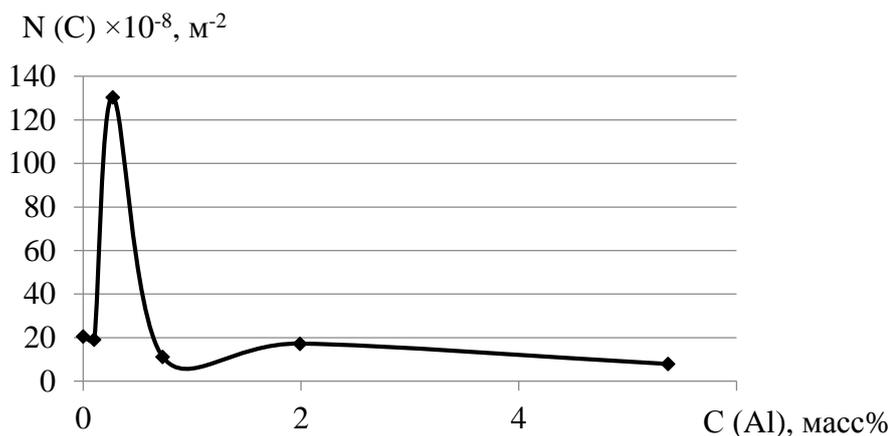


Рисунок 3.23 – Поверхностная плотность распределения частиц углерода ( $N(C)$ ) в эластомере СКИ-3

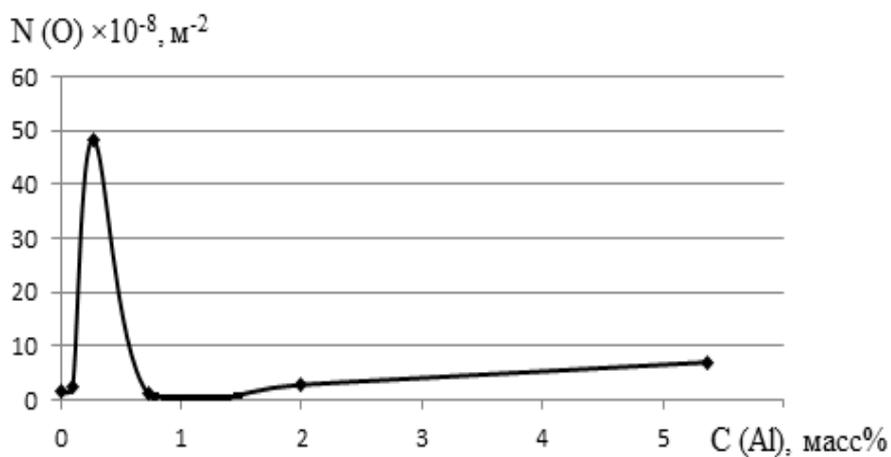


Рисунок 3.24 – Поверхностная плотность распределения частиц кислорода ( $N(O)$ ) в эластомере СКИ-3

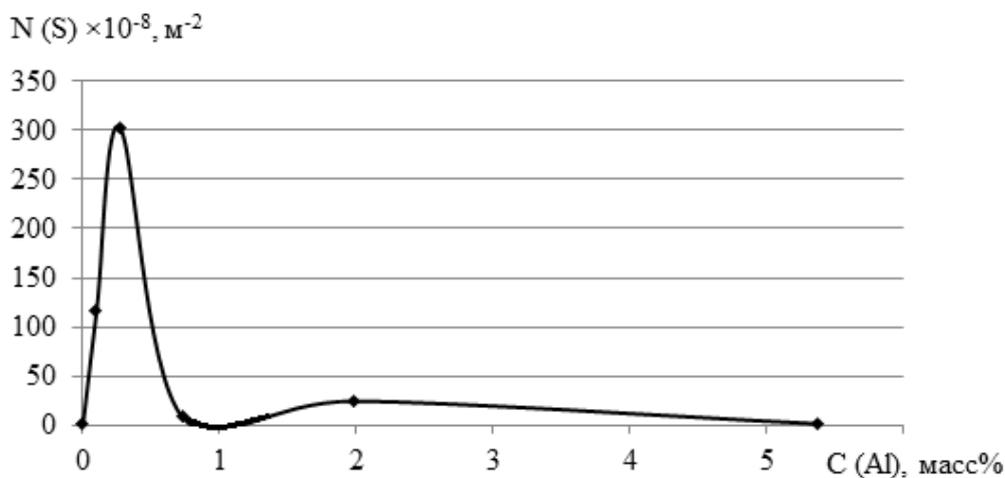


Рисунок 3.25 – Поверхностная плотность распределения частиц серы ( $N(S)$ ) в эластомере СКИ-3

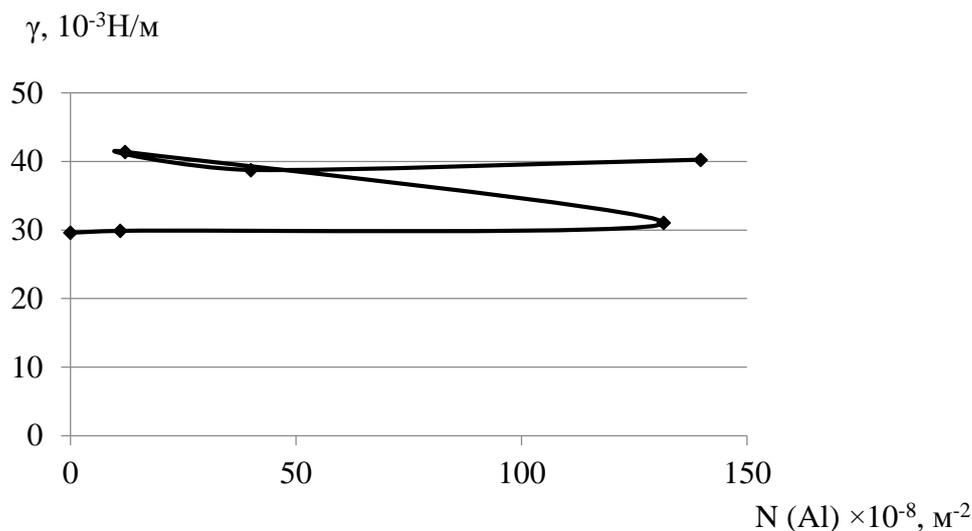


Рисунок 3.26 – Зависимость поверхностного натяжения от поверхностной плотности распределения частиц алюминия ( $N(\text{Al})$ ) в эластомере СКИ-3

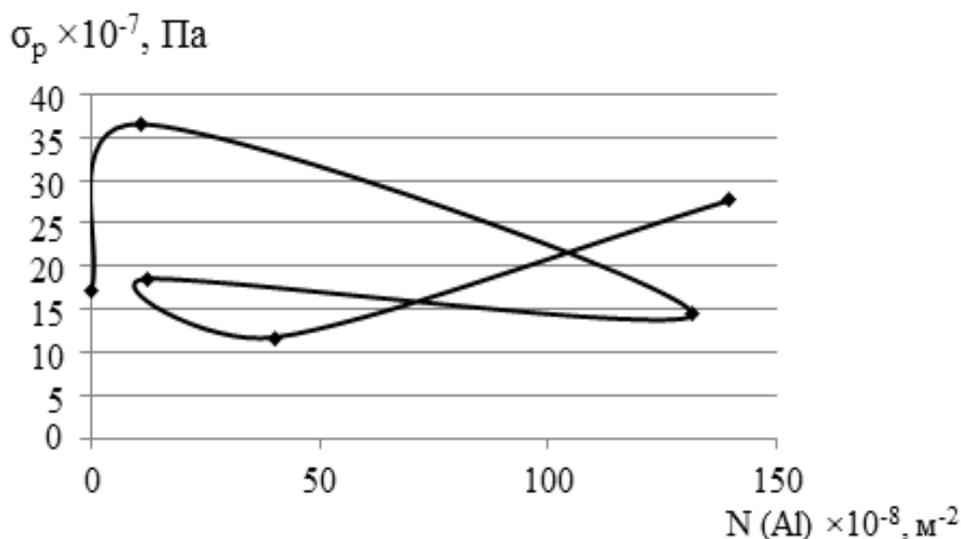


Рисунок 3.27 – Зависимость разрушающего напряжения от поверхностной плотности распределения частиц алюминия ( $N(\text{Al})$ ) в эластомере СКИ-3

#### 3.4. Данные ИСК для композитов на основе СКИ-3/ПЭНП с наночастицами сажи и алюминия

Из ИК-спектров изученных композитов следует, что валентные С-Н связи не меняются в зависимости от смеси и наполнения алюминия (рисунок 3.28). Присутствуют изменения С = С связи и верных С-Н связей. Возможно образование функциональных групп С-О, С=О и  $\text{NO}_2$ .

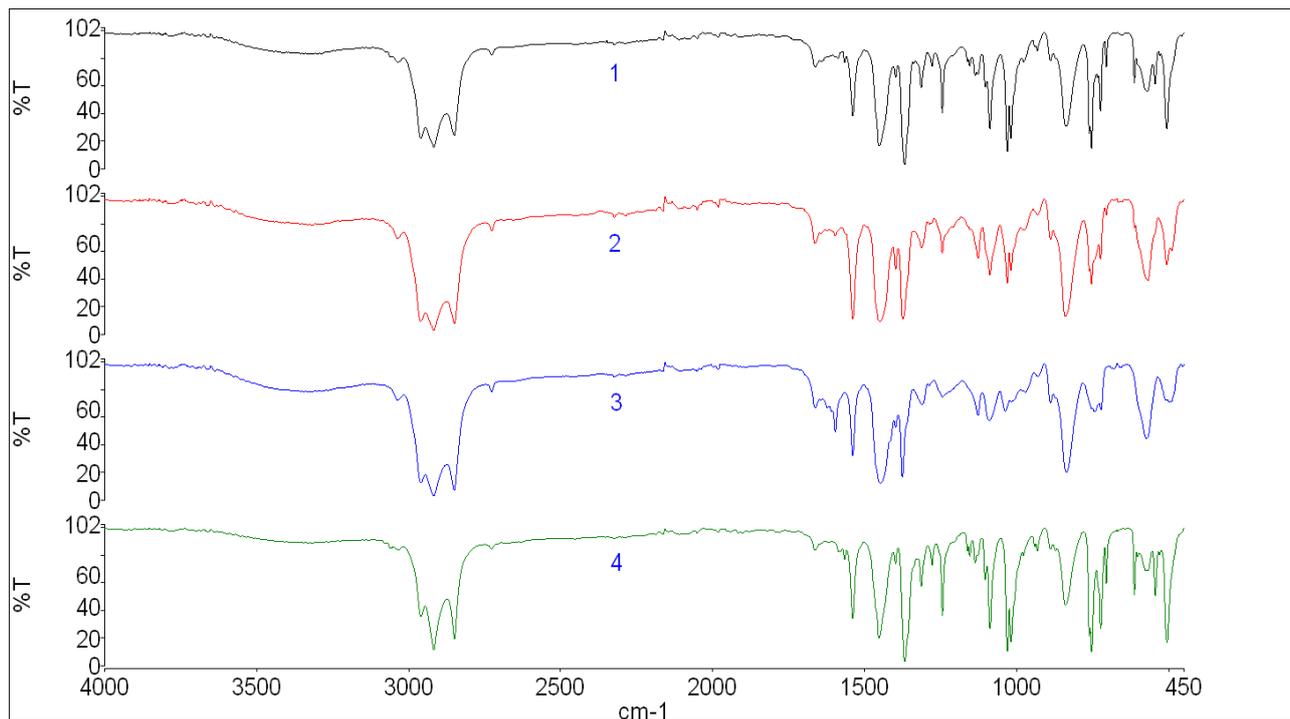


Рисунок 3.28 – ИКС для: 1) 100 масс. % СКИ-3 без добавок; 2) СКИ-3 +0,1 масс. % алюминия; 3) 95 масс. % СКИ-3 + 5 масс. % ПЭНП+0,1 масс. % алюминия; 4) 80 масс. % СКИ-3 + 20 масс. % ПЭНП+0,1 масс. % алюминия

В зависимости от композита меняется также интенсивность пиков (рисунок 3.29)

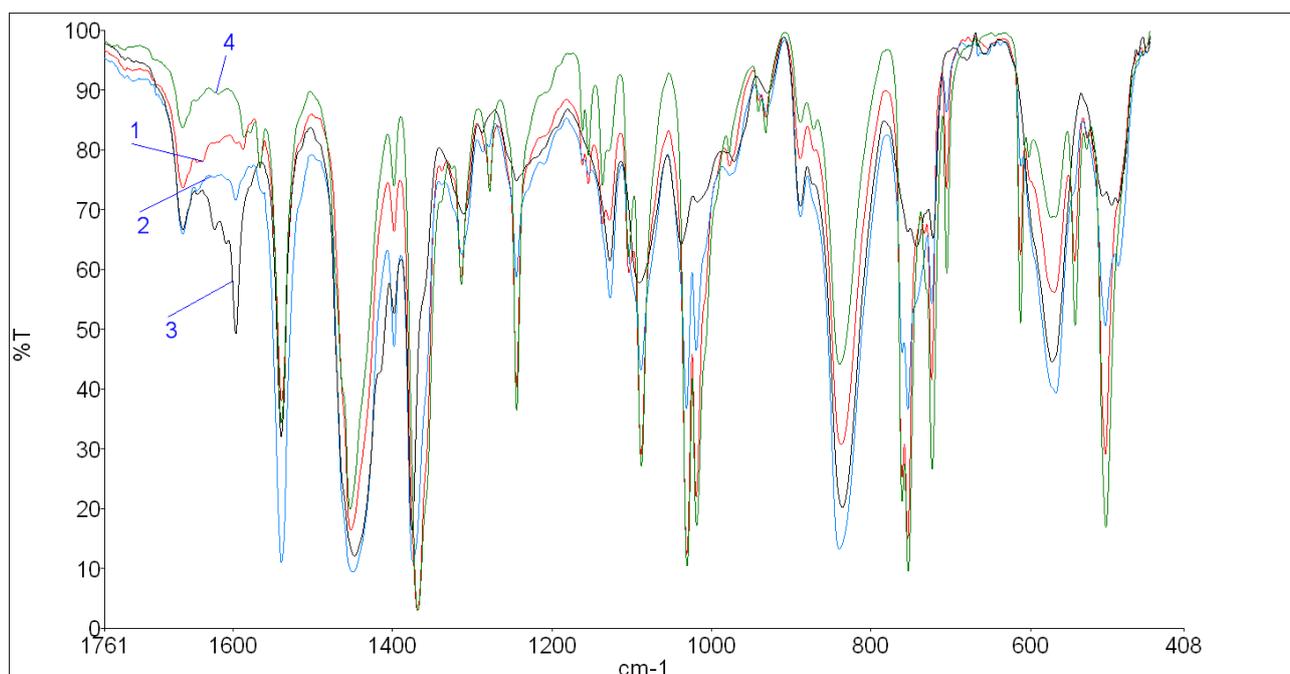


Рисунок 3.29 – Сравнение интенсивностей по данным ИКС

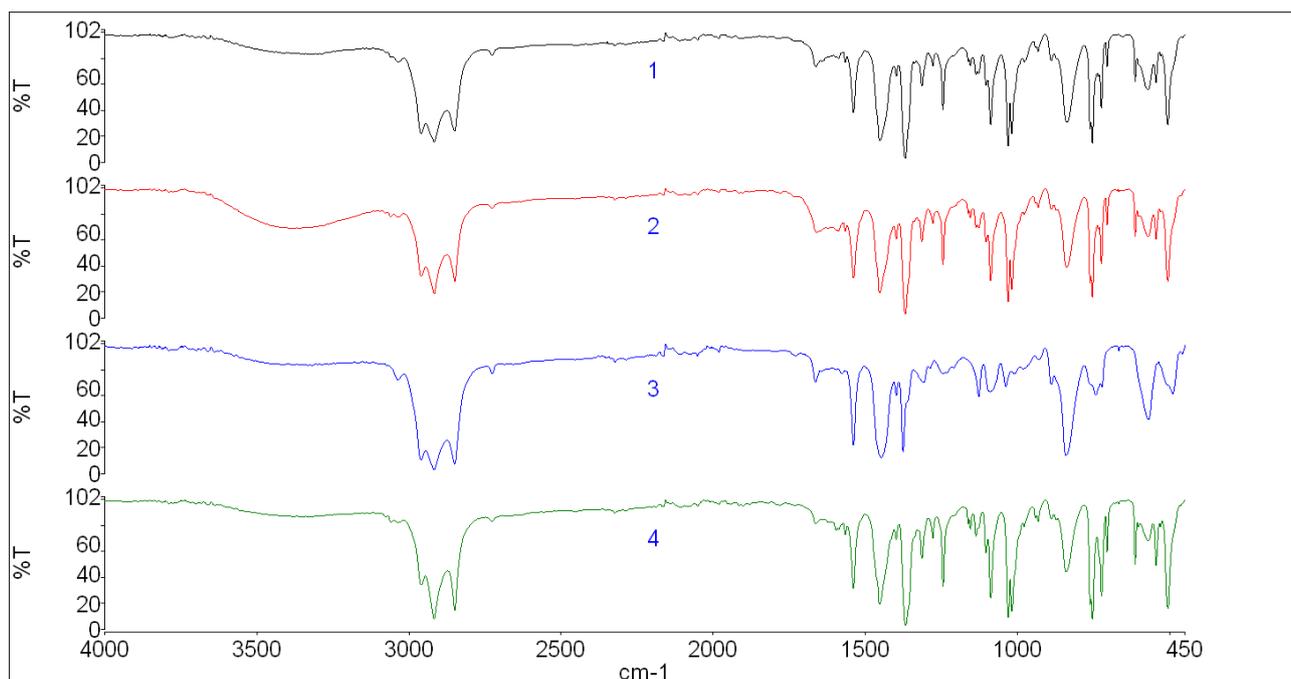


Рисунок 3.30 – ИКС для: 1) 100 масс. % СКИ-3 без добавок; 2) СКИ-3 + 0,1 масс. % сажи; 3) 95 масс. % СКИ-3 + 5 масс. % ПЭНП + 0,1 масс. % сажи; 4) 80 масс. % СКИ-3 + 20 масс. % ПЭНП + 0,1 масс. % сажи

Зависимость интенсивностей пиков поглощения композитов с добавками сажи представлены на рисунке 3.31.

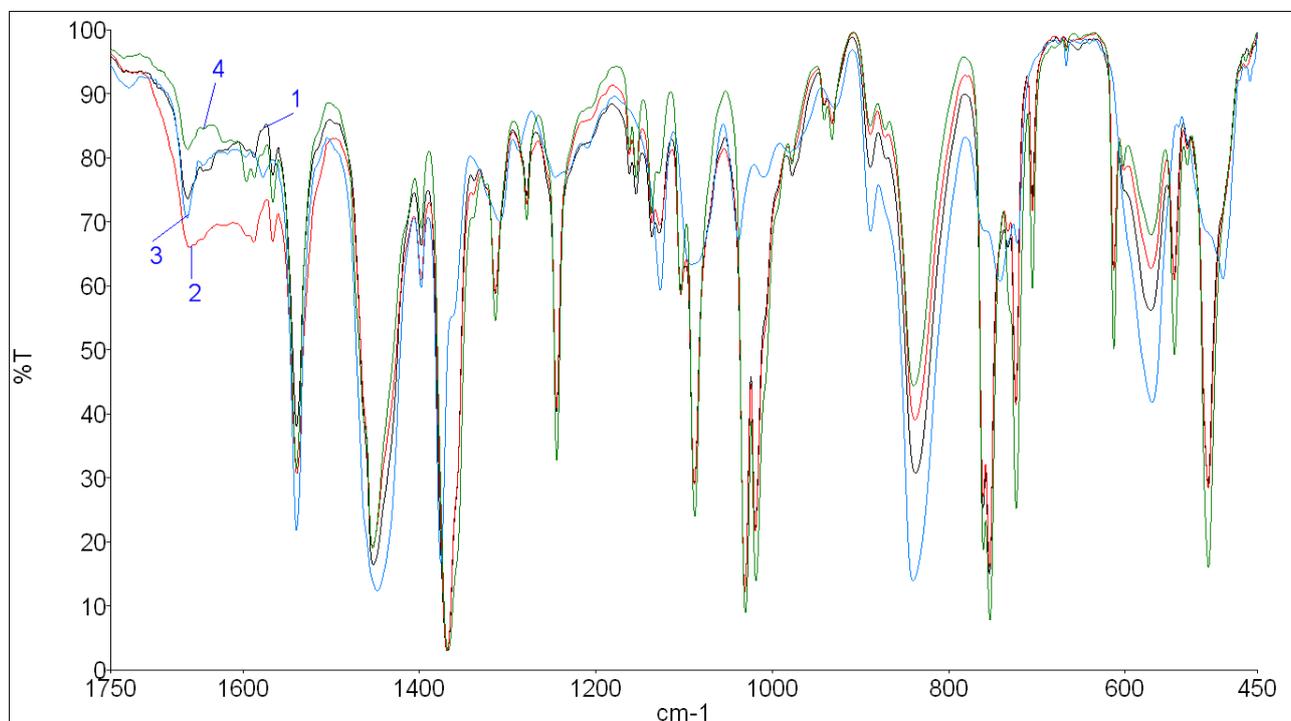
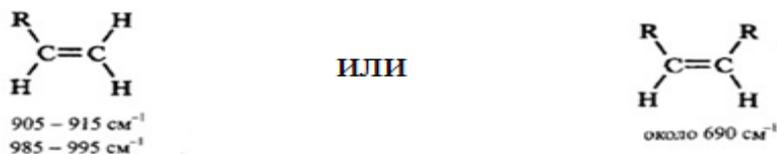


Рисунок 3.31 – Сравнение интенсивностей пиков поглощения по данным ИКС

Наибольшие изменения пиков наблюдаются в интервале 1600-400  $\text{см}^{-1}$ , особенно в области 550-1100  $\text{см}^{-1}$ . Эти частоты соответствуют неплоским веерным деформационным колебаниям типа.



Эти полосы требуют более детального изучения для выяснения их природы.

### 3.5. Энтальпия плавления и фазовые переходы в наномодифицированных смесях полимеров на основе СКИ-3/ПЭНП

Наноразмерные частицы алюминия оказывают влияние на кристаллизацию эластомера. Как видно из рисунка у ненаполненного изопренового каучука отсутствуют пики плавления (рисунок 3.32 кривая 1), что подтверждает аморфность СКИ-3 при комнатной температуре. Уже при добавлении 0,1 масс. % алюминия появляется пик плавления переходящий на плато в области температур 373–383 К. При концентрации 0,27 масс. % и 5,37 масс. % проявляются два пика плавления, по-видимому, частички наполнителя являются центрами кристаллизации СКИ-3. К аналогичным заключениям пришли авторы [5, 75-81, 88, 89], исследовавшие различные кристаллизующиеся полимеры с малыми добавками наноразмерных частиц. В работе [142] наблюдали увеличение степени кристалличности СКД, наполненного частицами сажи. Появление кристаллических областей в СКИ-3 способствует упрочнению композита на основе данного эластомера.

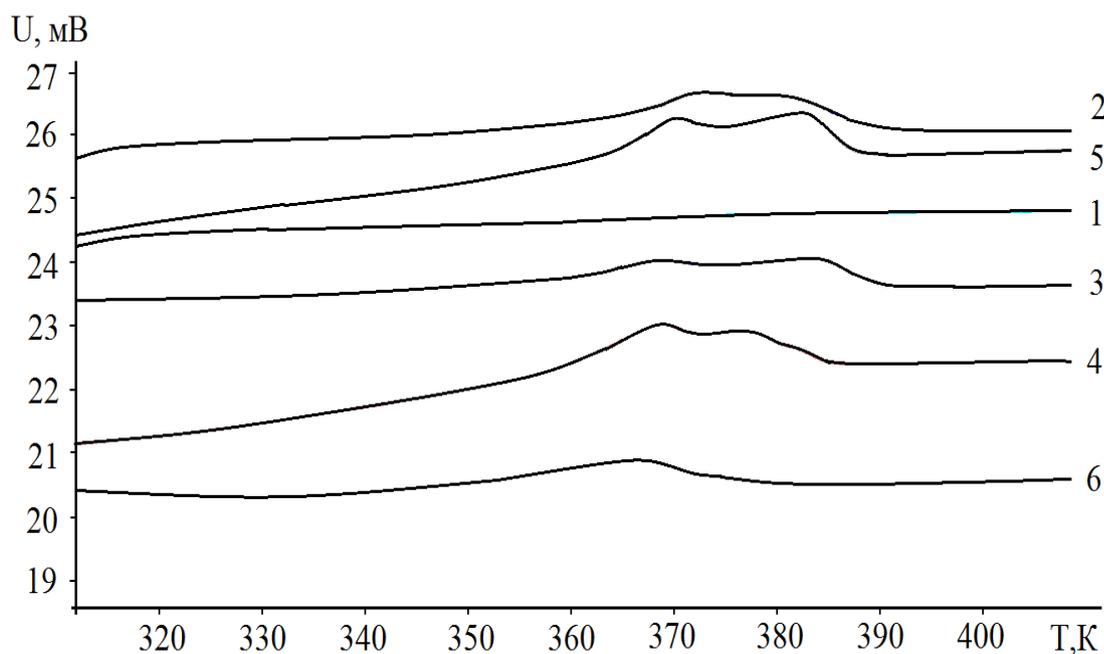


Рисунок 3.32 – Термограммы ДСК для SKI-3, наполненного наноразмерными частицами алюминия: 1 – 0; 2 – 0,1; 3 – 0,27; 4 – 0,73; 5 – 1,99; 6 – 5,37масс. % соответственно

Степень кристалличности образцов рассчитывалась по формуле:

$$K = \frac{\Delta H}{\Delta H_{пл}} \times 100\%.$$

Энтальпия плавления ( $\Delta H_{пл}$ ) чистого кристаллического изопренового эластомера равна 186 Дж/г. Полученные данные представлены в таблице 1.

Таблица 3.1 – Степень кристалличности наполненного частицами алюминия изопренового эластомера

SKI-3 + алюминий, масс. %	Температура плавления, °С	Энтальпия плавления, $\Delta H$ , Дж/г	Степень кристалличности, K, %
0	–	–	–
0,1	100,93	9,7168	5,22
0,27	110,99	12,95	6,96
0,73	96,96	13,66	7,34
1,99	98,45	12,2	6,56
5,37	93,5	6,38	3,43

Из изотерм термограмм ДСК, представленных на рисунке 3.33 видно, что при концентрациях алюминия 0,1; 0,73 и 1,99 масс. % энергия, необходимая для разрушения надмолекулярных образований (кристаллов), возрастает. Следовательно, при этих концентрациях объемная доля кристаллов возрастает. По-видимому, частицы алюминия, образуя коагуляционные структуры, зашивают дефекты эластомера [12] и способствуют возникновению упорядоченных структур (рисунок 3.33).

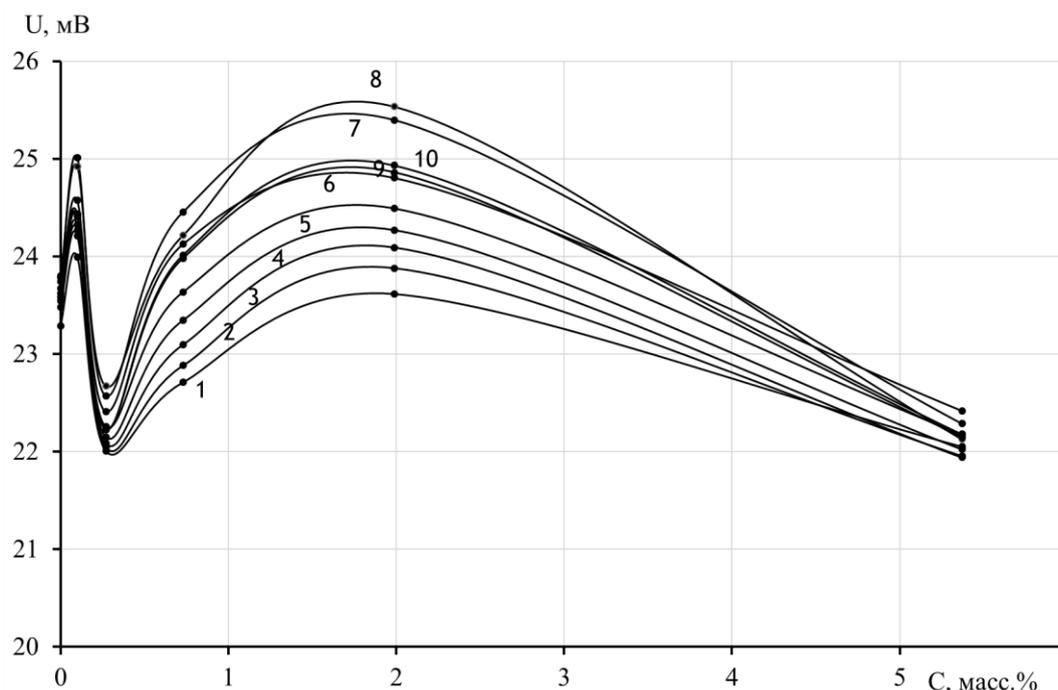


Рисунок 3.33 – Зависимость подаваемого напряжения в калориметре от концентрации частиц для композита – SKI-3/алюминий при температурах:

1 – 313 К, 2 – 323 К, 3 – 333 К, 4 – 343 К, 5 – 353 К, 6 – 363 К, 7 – 373 К,  
8 – 383 К, 9 – 393 К, 10 – 403 К

При концентрации 0,1 масс. % алюминия прочность изопренового эластомера возрастает почти в два раза (рисунок 5.4 кривая 2). Чтобы выяснить причину возрастания прочности была исследована кинетика кристаллизации при растяжении. Начиная примерно от 500 % деформации наблюдается стремительный рост напряжения (рисунки 5.1–5.6). Чтобы обнаружить структурные изменения, образец растягивали до 500% выдерживали в напряженном состоянии сутки, чтобы структура после снятия напряжения быстро не релаксировалась, а затем сразу помещали в калориметр и снимали

термограмму (рисунок 3.34 кривая 3). В результате значительно меняется вид термограммы: пик плавления смещается в область более низких температур и становится более обширным, что связано с образованием различных кристаллических структур. На термограммах образцов, исследованных спустя сутки после снятия нагрузки, вновь вырисовываются два пика, выходящих на плато, что связано с релаксационными процессами, протекающими в образце. Пики практически исчезают после повторного плавления (рисунок 3.34 кривая 5), что подтверждает ориентационную кристаллизацию изопренового эластомера при растяжении.

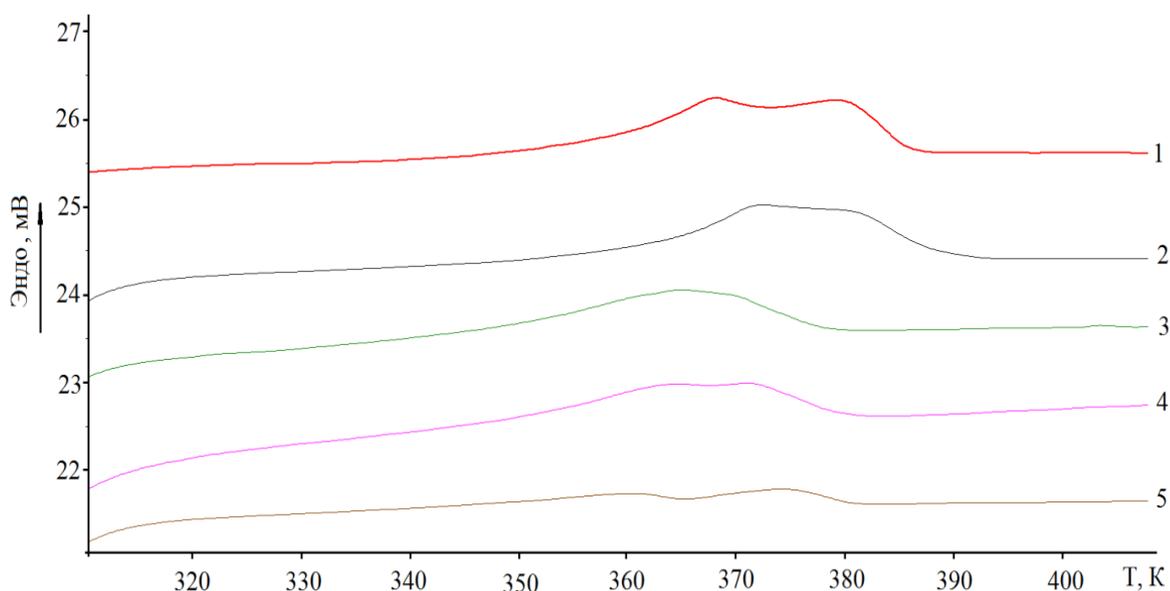


Рисунок 3.34 – Термограммы ДСК для композита SKI-3+ 0,1 масс. % 1– разорванный образец, 2– до растяжения, 3– растянутый до 500% в течение суток, 4– спустя сутки после снятия нагрузки, 5– второй нагрев в калориметре

При повышении концентрации алюминия до 5,37 масс. % интенсивность второго пика значительно уменьшается, но не исчезает полностью после выдержки в растянутом состоянии в течении двух суток (рисунок 3.35 кривая 2), а первый пик становится обширным и более размытым, что связано с наличием различного рода небольших кристаллитов, которые начинают плавиться при более низких температурах.

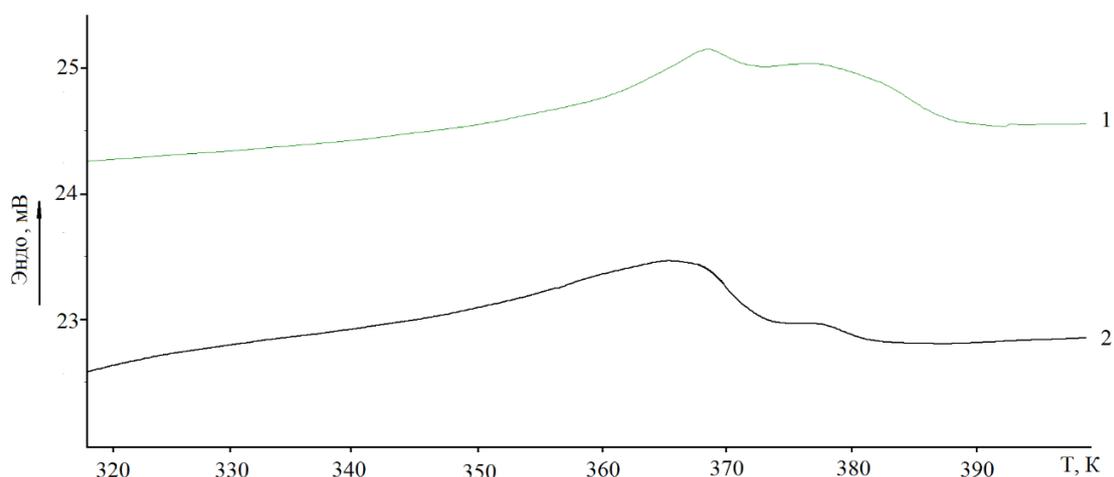


Рисунок 3. 35 – Термограммы ДСК для композита SKI-3+ 5,37 масс. %: 1– до растяжения, 2– растянутый до 500% в течение двух суток

### Выводы к главе 3

Исследование структуры методами оптической, электронной микроскопии, лазерного анализа распределения частиц по размерам, показало, что средние размеры большинства частиц алюминия составляют 20-30 нм, а размеры агломератов поверхностно-активной сажи лежат в интервале от 100 нм до 10 мкм, однако под действием сдвиговых деформаций при смешении композитов на вальцах размеры агломератов сажи уменьшаются до 30-40 нм. Частицы алюминия при небольшом содержании распределяются равномерно по всему композиту, а при увеличении концентрации – по границам раздела фаз. Поверхностная плотность атомов алюминия, углерода, кислорода и серы, изученная рентгеновской фотоэлектронной спектроскопией, максимальна при концентрациях 0,27 масс. %. ИК-спектры изученных композитов показали, что валентные С-Н связи не меняются в зависимости от смеси и наполнения алюминия, а меняются С = С связи и веерные С-Н связи. Данные дифференциальной сканирующей калориметрии показали увеличение степени кристалличности при добавлении алюминия, т.е. наночастицы являются центрами кристаллизации. Образование различных кристаллических структур и повышение степени кристалличности наблюдается при деформациях более 500%.

## ГЛАВА 4. РОЛЬ ПРИРОДЫ НАНОЧАСТИЦ В ФОРМИРОВАНИИ МАКРОСКОПИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК СМЕСЕЙ СКИ-3/ПЭНП

### 4.1. Исследование плотности смесей СКИ-3/ПЭНП в зависимости от концентрации и природы наночастиц

В смесях СКИ-3 с ПЭНП на границе раздела компонентов имеет место диффузионный слой [16], который является результатом сегментальной растворимости макромолекул исходных компонентов [50]. Ю.С. Липатов с сотрудниками [5, 40, 70] показали, что толщина переходного слоя определяется не только диффузионным слоем, но и прилегающему к этому слою областями компонентов, плотность которых отличается от плотности исходных компонентов.

Для смесей СКИ-3/ПЭНП наблюдается изменение плотности при добавлении в них наночастиц алюминия и сажи. Плотность эластомера при добавлении 0,1 масс. % и 0,271 масс. % сажи возрастает, что возможно связано с заполнением свободных объемов (рисунок 4.1 кривая 1).

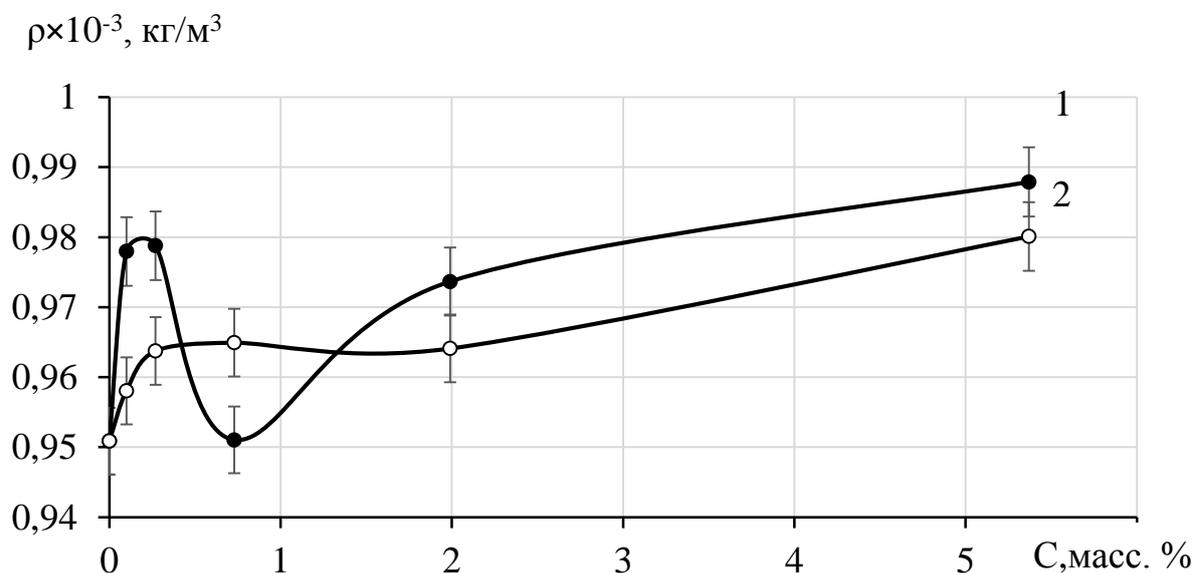


Рисунок 4.1 – Зависимость плотности СКИ-3 от концентрации частиц: 1 – сажи и 2 – алюминия

Как было рассчитано нами в работе [12] объемная доля сажи в смеси при концентрации 0,271 масс. % составляет 0,047, что меньше доли свободного объема (0,080-0,086), содержащегося в любом полимере [5]. Дальнейшее

увеличение количества сажи приводит к дополнительным дефектам и уменьшению плотности (рисунок 4.1).

Плотность эластомера, наполненного алюминием, повышается неравномерно с увеличением доли наночастиц, что связано со структурированием СКИ-3 (рисунок 4.1 кривая 2).

При концентрации алюминия 0,271 масс. % наночастиц в композите 95 масс. % СКИ-3 +5 масс. % ПЭНП наблюдается минимум плотности (рисунок 4.2). Наполнитель, сосредотачиваясь на границах фаз способствует разрыхлению композита.

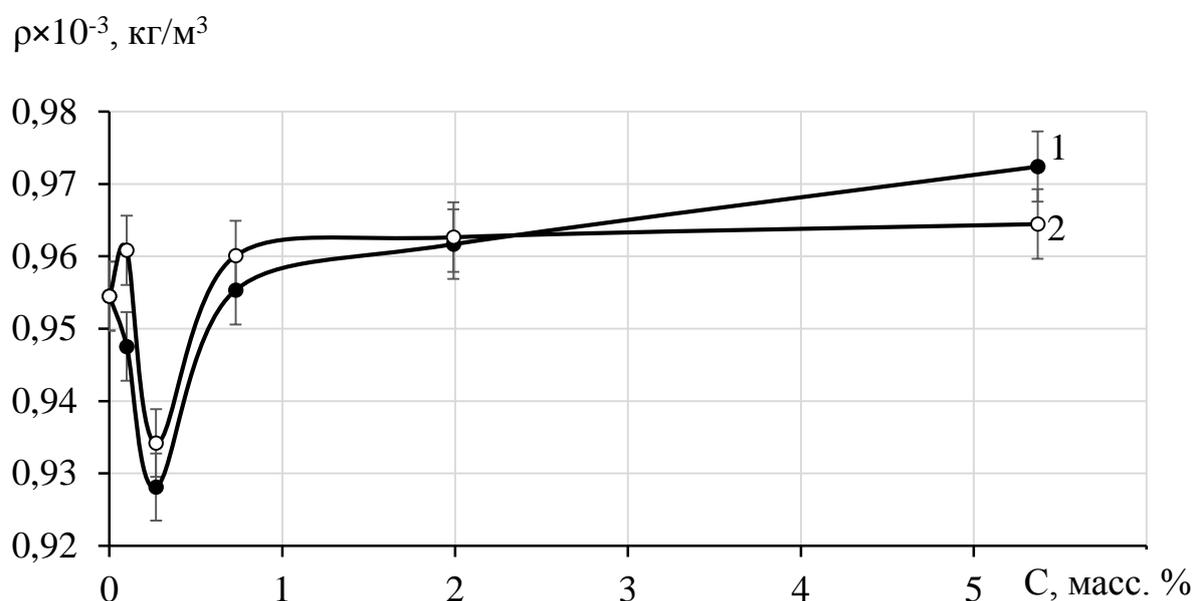


Рисунок 4.2 – Зависимость плотности ( $\rho$ ) от концентрации: 1 – сажи и 2 – алюминия в смеси 95 масс. % СКИ-3 +5 масс. % ПЭНП

Дальнейшее увеличение плотности при повышении концентрации сажи и алюминия до 0,73 масс. % возможно связано с нуклеирующим действием наночастиц и увеличением доли более плотной кристаллической области.

На зависимостях плотности композиции 80 масс. % СКИ-3 +20 масс. % ПЭНП от количества нанонаполнителей также наблюдаются экстремумы в малых областях концентраций наночастиц сажи и алюминия (рисунок 4.3). Причем как и для композита 95 масс. % СКИ-3 +5 масс. % ПЭНП максимум плотности соответствует концентрации 0,73 масс. %. Вероятнее всего, данная

концентрация частиц является оптимальной для структурирования композита и повышения степени кристалличности.

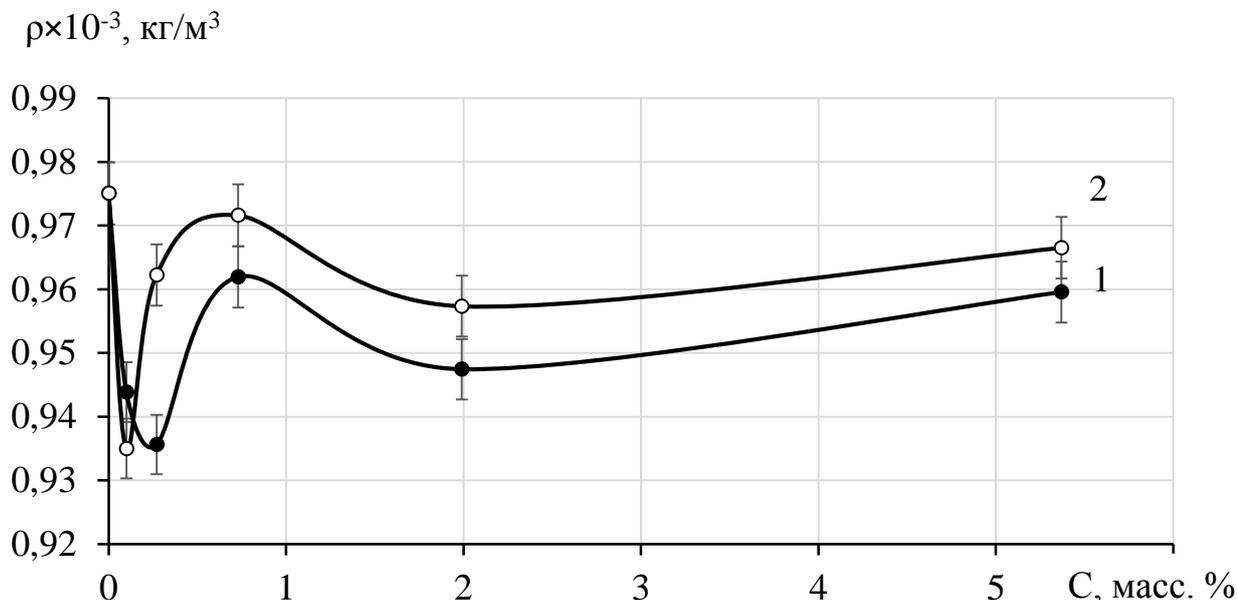


Рисунок 4.3 – Зависимость плотности ( $\rho$ ) от концентрации: 1 – сажи и 2 – алюминия в смеси 80 масс. % СКИ-3 + 20 масс. % ПЭНП

#### 4.2. Поверхностные свойства нанокompозитов на основе СКИ-3 и ПЭНП

Поверхностное натяжение является важной характеристикой при прогнозировании свойств полимерных композитов. Результаты измерений поверхностного натяжения отдельных полимерных компонентов и композитов без наночастиц представлены в таблице 4.1.

Таблица 4.1 – Поверхностное натяжение образцов

Образец	Поверхностное натяжение на границе:	
	твердое тело – жидкость, (мН/м)	твердое тело – пар, (мН/м)
СКИ-3	30	68
ПЭНП	43	61
95 масс. % СКИ-3 + 5 масс. % ПЭНП	54	45
80 масс. % СКИ-3 + 20 масс. % ПЭНП	44	58

Поверхностное натяжение на границе твердое тело – пар для ПЭНП ниже чем для СКИ-3, а для композитов СКИ-3/ПЭНП поверхностное натяжение уменьшается еще больше. Уменьшение поверхностного натяжения способствует лучшей смачиваемости наполнителя, что предполагает повышение взаимной растворимости на границе раздела фаз.

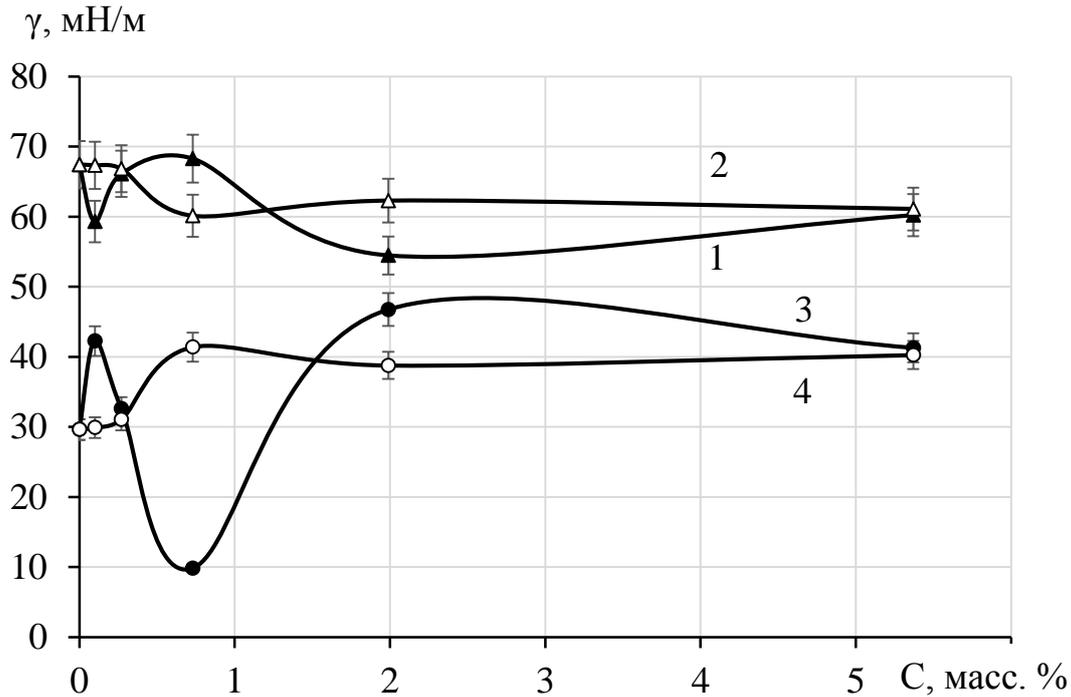


Рисунок 4.4 – Влияние добавок алюминия (кривые –2, 4) и сажи (кривые –1, 3) на поверхностное натяжение СКИ-3 на границах «твердое тело – пар» (1, 2) и «твердое тело – жидкость» (3,4)

Изотермы поверхностного натяжения меняются нелинейно от концентрации наполнителя, и проходят через экстремумы (рисунок 4.4).

Поверхностное натяжение на границе твердое тело – пар ( $\gamma_{тп}$ ) является зеркальным отражением поверхностного натяжения на границе твердое тело – жидкость ( $\gamma_{тж}$ ), что следует из закона сохранения энергии. Для большинства полимеров и полимерных композитов значения  $\gamma_{тп}$  выше значений  $\gamma_{тж}$ . Однако в нашем случае, для композита СКИ-3/ПЭНП  $\gamma_{тп}$  и  $\gamma_{тж}$  порой даже перекрываются (рисунки 4.5, 4.6).

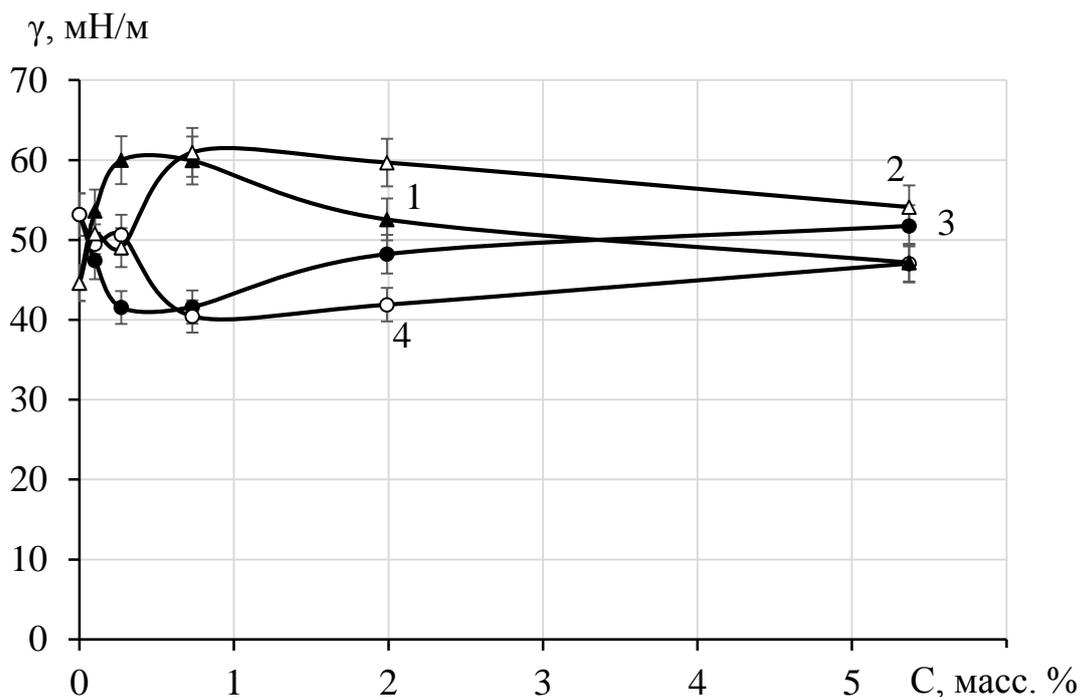


Рисунок 4.5 – Влияние добавок алюминия (кривые –2, 4) и сажи (кривые –1, 3) на поверхностное натяжение смеси 95 масс. % СКИ-3 +5 масс. % ПЭНП на границах «твердое тело – пар» (1, 2) и «твердое тело – жидкость» (3,4)

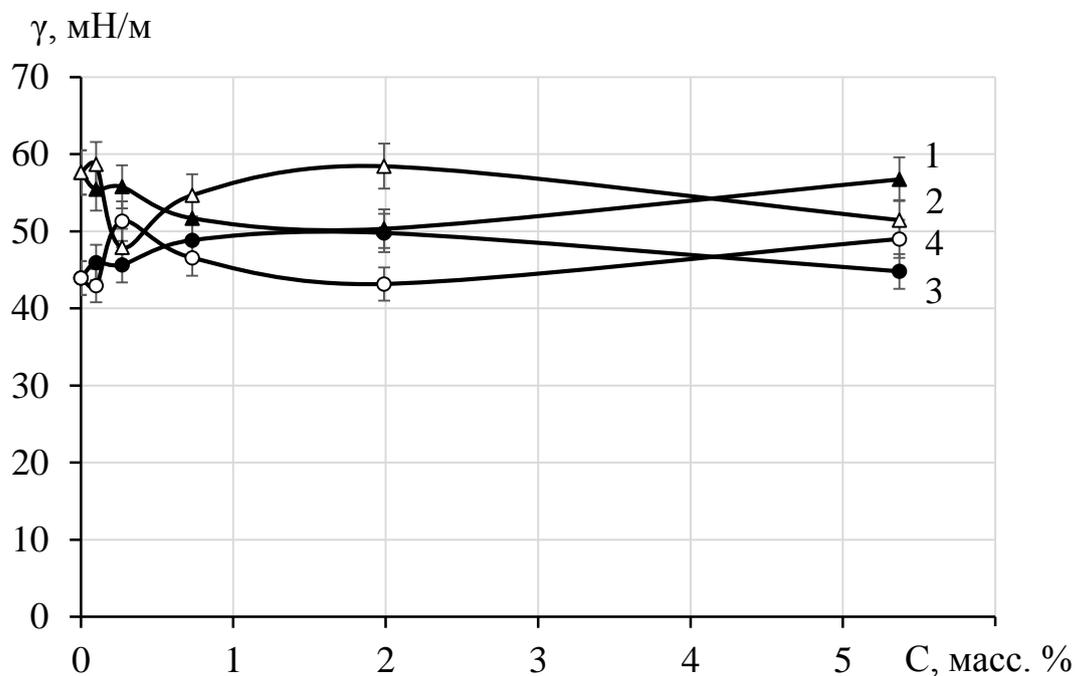


Рисунок 4.6 – Влияние добавок алюминия (кривые –2, 4) и сажи (кривые –1, 3) на поверхностное натяжение смеси 80 масс. % СКИ-3 +20 масс. % ПЭНП на границах «твердое тело – пар» (1, 2) и «твердое тело – жидкость» (3,4)

### 4.3. Изучение диэлектрических характеристик наноуполненных смесей СКИ-3/ПЭНП

Информация о диэлектрической проницаемости полимерных систем имеет важное значение в электротехнике. Например, в кабельной технике предпочтительнее использование полимерных материалов с малой диэлектрической проницаемостью, каковыми являются слабополярные или неполярные полимеры в том числе и СКИ-3 и ПЭНП. Диэлектрические свойства полимеров связаны с наличием длинных цепных молекул и возможностью внутреннего вращения атомов в главной и боковой цепях.

В настоящее время метод диэлектрических потерь широко применяется для исследования молекулярного движения как в полярных, так и в неполярных полимерах. В тоже время метод диэлектрических потерь не так часто используется при исследовании композитов на основе смесей полимеров. Исследование диэлектрических потерь смесей эластомеров проводилось Зеленовым Ю.В. [143].

Для смесей двух эластомеров (совместимых и несовместимых) им было показано, что в области перехода из стеклообразного в высокоэластическое состояние для смесей несовместимых эластомеров наблюдается два максимума, соответствующих максимумам компонентов смеси, а для совместимых эластомеров наблюдается один максимум диэлектрических потерь на температурной зависимости.

Таким образом, применение диэлектрических методов исследования дает важные сведения о молекулярной подвижности в полимерных системах.

В связи с этим определенный интерес представляют исследования диэлектрических свойств наноуполненных смесей полимеров. Для изучения зависимости диэлектрических параметров от концентрации наноразмерных наполнителей были взяты смеси 80 масс. % СКИ-3 с 20 масс. % ПЭНП.

В качестве наполнителя применяли сажу и алюминий. Результаты исследования диэлектрических характеристик в зависимости от концентрации наполнителя приведены на рисунках 4.7, 4.8.

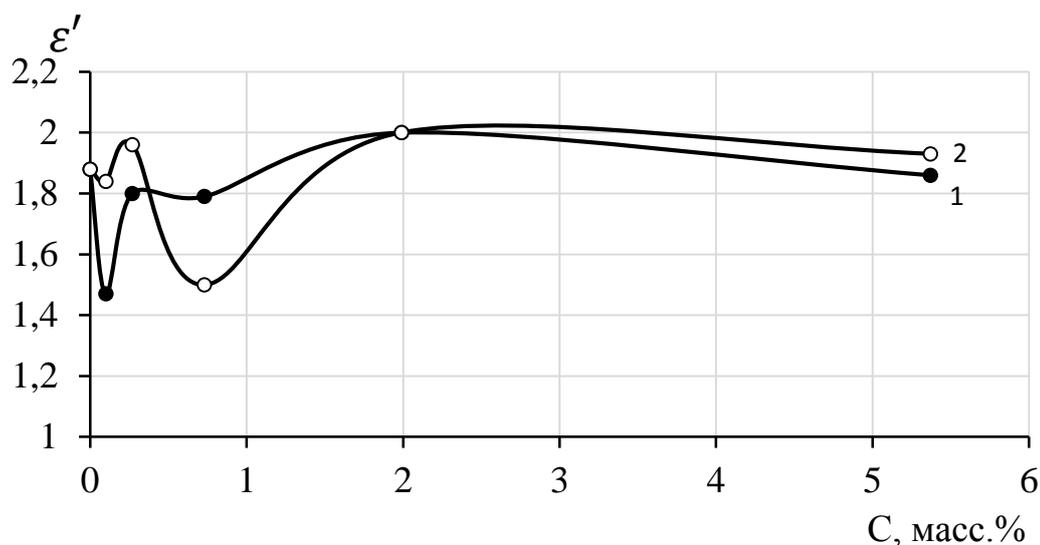


Рисунок 4.7 – Зависимости диэлектрической проницаемости для композитов на основе 80 масс. % СКИ-3 + 20 масс. % ПЭНП от концентрации частиц 1) сажа, 2) алюминия

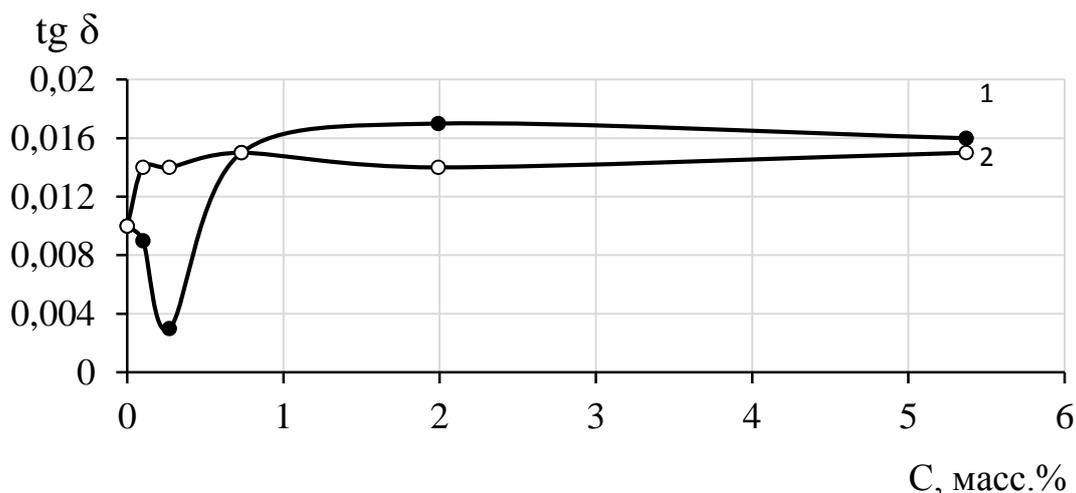


Рисунок 4.8 – Зависимости тангенса угла диэлектрических потерь для композитов на основе 80 масс. % СКИ-3 + 20 масс. % ПЭНП от концентрации частиц: 1) сажа, 2) алюминия

Экспериментальные результаты свидетельствуют о том, что в области концентрации 0,1 - 0,72 масс. % наполнителя наблюдаются аномалии на графиках концентрационной зависимости диэлектрической проницаемости  $\epsilon'$  (рисунок 4.7) и тангенса диэлектрических потерь ( $\text{tg } \delta$  (рисунок 4.8)).

Из рисунка 4.7 (кривая 1) видно, что в исследуемом композите 80% СКИ-3+20% ПЭНП при содержании 0,1% сажи значение диэлектрической

проницаемости падает на 1,5 единицы, затем при дальнейшем увеличении нанодобавок сажи достигает значения  $\varepsilon' = 3,8$ . Если сравнить зависимость  $\varepsilon' = \varepsilon'(c)$  для композитов содержащих наночастицы сажи (рисунок 4.7, кривая 1) и Al (рисунок 4.7, кривая 2), видно, что они существенно различаются. У первого композита падение значения  $\varepsilon'$  наблюдается только в области добавок 0,1%, а затем начинается разное возрастание значения  $\varepsilon'$ , а у второго падения  $\varepsilon'$  наблюдается концентрация Al 0,73%, а затем постепенный рост  $\varepsilon'$  до 4 единиц.

Представленные результаты полностью подтверждают полученные данные по изучению концентрационной зависимости плотности и прочности модифицированных смесей СКИ-3/ПЭНП.

На концентрационной зависимости диэлектрической проницаемости смеси СКИ-3 с ПЭНП, наполненных алюминием наблюдаются максимумы (рисунок 4.7) при 0,72 и 0,27 масс. % соответственно. Для смеси, содержащей алюминий наблюдается затем медленный подъем при увеличении концентрации частиц.

Экспериментальные данные представленные на рисунках 4.7, 4.9, 4.10 для зависимостей  $\varepsilon' = \varepsilon'(c)$ ,  $\rho_v = \rho_v(c)$  и  $\lg \varepsilon' = (\lg \rho_v)$  не укладываются в рамки известных моделей и не удается объяснить структурными исследованиями.

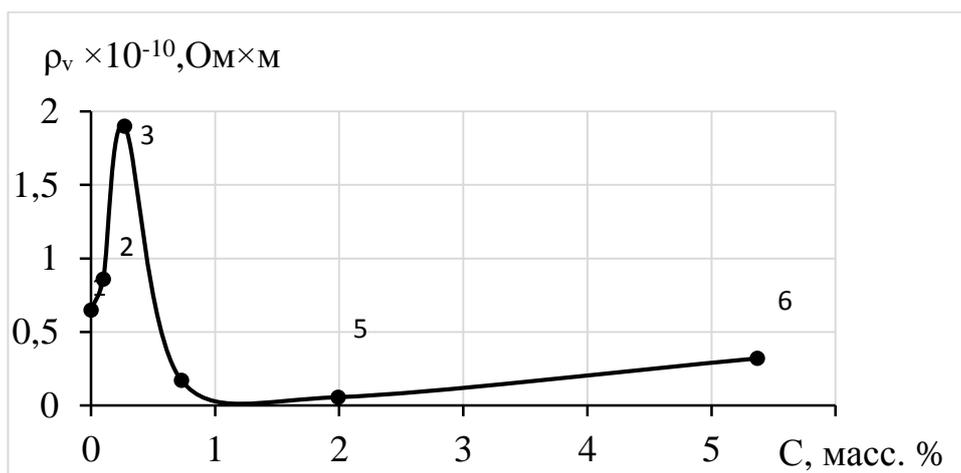


Рисунок 4.9 – Зависимость удельного объемного сопротивления от концентрации частиц сажи в смеси 80 масс. % СКИ-3 + 20 масс. % ПЭНП при температуре 303 К

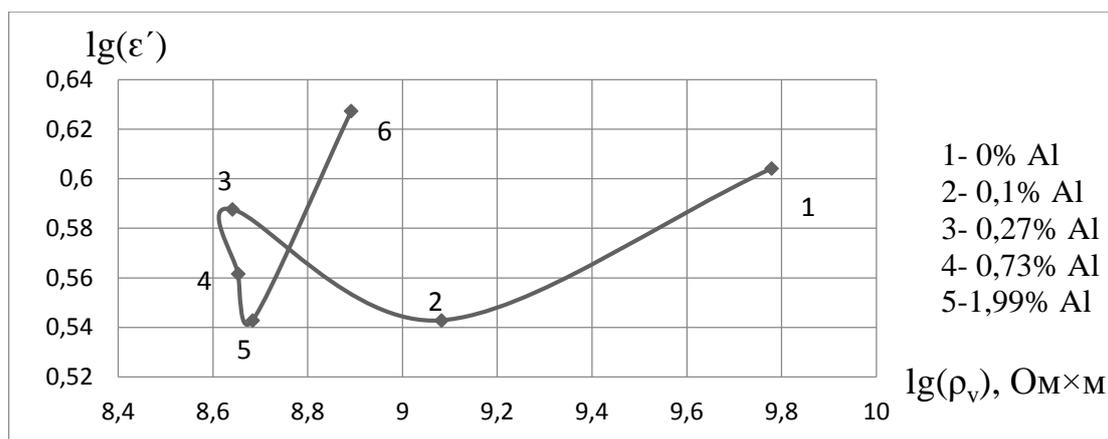


Рисунок 4.10 – Зависимость  $\lg(\epsilon')$  от  $\lg(\rho_v)$  при температуре 303 К.

Можно предположить существование особого эффекта – фронтальной поляризации для композита 80 масс. % СКИ-3+20 масс. % ПЭНП+сажа.

В работе [144] показан факт зависимости микроскопических свойств композита сохраняется индивидуальность отдельных частиц, хотя со стороны кластер представляется как структурное образование с качественно другими новыми свойствами, которые отсутствуют у отдельных, составляющих частиц. При исследовании геометрии кластеров возник термин – фронтальный кластер, представляющий ассоциацию связанных между собою частиц, имеющих фронтальное строение [144].

На рисунках 4.11 а и б представлено нами предположительное строение фронтальных проводящих структур в композите 80 масс. % СКИ-3+20 масс. % ПЭНП+сажа.

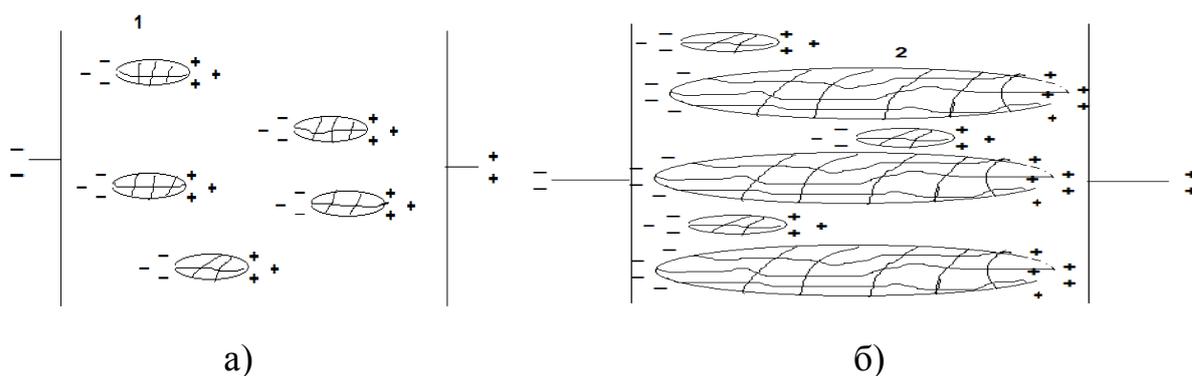


Рисунок 4.11 – Предположительное схематическое строение фрактивных проводящих образований в композите 80 масс. % СКИ-3 + 20 масс. % ПЭНП+сажа: а) порог перколяции не наступил, содержит только вид (1); б) порог перколяции наступил, появляются включения вид (2), но и остаются включения вид (1).

Представленное на рисунке 4.11 схематическое строение – это образец исследуемого композита-диэлектрика, который содержит фронтальные кластеры – проводящие включения наночастиц сажи.

Известно, что при введении понятия диэлектрической проницаемости оговаривается понятие изотопности вещества [145] и возможные малые отклонения. Однако при рассмотрении композитов, особенно содержащих проводящие включения, условия изотопности существенно нарушается. По сути дела, в композите мы имеем ярко выраженные анизотропные свойства в проводимости, теплопроводности и других микроскопических свойств. Причем учесть эту анизотропию, как например, в кристаллах невозможно, из-за хаотического расположения фронтальных структур, которые могут образовать различные фазы.

Ход кривой зависимости  $\rho_v = \rho_v(C)$  для композита, содержащего наночастицы сажи при концентрациях 0,1 масс. % (1), 0,27 масс. % (2) и 0,73 масс. % (3) можно объяснить реализацией гипотетической схемы расположения фронтальных кластеров в композите, представленной на рисунке 4.11 (а). Порог перколяции еще не наступил, в композите нет низкой проводимости. При приложении внешнего поля, ориентация полярных молекул диэлектрика изменяется по отношению к первоначальной, но такие смещения в композите малы. Такие рассуждения подтверждаются возрастанием значения величины  $\rho_v$  в этой области – малых добавок наночастиц сажи на 1,0-2,0 порядка и наибольшее значение фактора диэлектрических потерь.

При увеличении содержания наночастиц сажи в композите более 2 масс.%, реализуется гипотетическая схема, представленная на рисунке 4.11 (б). Порог перколяции наступил в композите и существует проводимость, которую улучшают как включения вида 1, так и включения вида 2, которые замыкают оба электрода. Однако электрическая связь между электродами существенно отличается от идеальной, как в математических моделях перколяции.

Комплексный характер сопротивления между отдельными кластерами сохраняется. Это означает, что при переменном напряжении на электродах

конденсатора перезаряд перколяционного кластера происходит через значительные активные и емкостные сопротивления. Процесс перезаряда перколяционного кластера вносит свой вклад в изменение обеих частей диэлектрической проницаемости. Окисленный механизм подтверждается ходом кривых  $\varepsilon' = \varepsilon'(C)$ ,  $\rho_v = \rho_v(C)$  (рисунки 4.7, 4.9) высокими значениями фактора потерь  $\varepsilon''$  (таблица 4.1) для композита, содержащего наночастицы сажи более 2 масс. %.

Таблица 4.1 – Значения фактора диэлектрических потерь  $\varepsilon''$ , обусловленных электропроводимостью композита 80 масс. % СКИ-3+20 масс. % ПЭНП, содержащего наночастицы Al и сажи.

№	C(Al), масс%	$\varepsilon''*10^3$	C (Сажа), масс %	$\varepsilon''*10^3$
1	0	2,74	0	2,74
2	0,10	13,84	0,10	2,25
3	0,27	4,50	0,27	1,00
4	0,73	1,12	0,73	9,00
5	1,99	4,50	1,99	18,00
6	5,37	3,60	5,37	3,00

#### **4.4. Особенности температурной зависимости разрывного напряжения саженасыщенной смеси СКИ-3/ПЭНП**

Морфология композита определяется его составом. В случае смеси двух несовместимых полимеров определяющую роль в формировании морфологии играют структуры исходных компонентов и переходного (диффузионного) слоя [18]. Особенности такого сложного строения отражаются на температурных зависимостях механических потерь, динамического модуля упругости, прочности и других макроскопических характеристик полимерных смесей [19].

Обычно полимерные композиты используют в интервале температур 213 К – 333 К, что диктует необходимость исследования многокомпонентных полимерных систем в широком интервале температур.

На кривой температурной зависимости разрывного напряжения Бартеневым Г.М. [146] и Гулем В.Е. [147] было обнаружено наличие максимума. Также известно, что при переходе из стеклообразного состояния в высокоэластическое значения тангенса угла механических потерь проходят через максимум. Соответствие максимумов потерь и прочности на их температурных зависимостях позволяет объяснить наличие максимума на кривой температурной зависимости прочности при разрушении [148].

В смесях полимеров температурные зависимости разрушающего напряжения и фактора механических потерь носят более сложный характер [146], что определяется морфологией биполимерных систем. Если в соответствующем интервале температур в системе отсутствуют какие-либо переходы, то классическая кривая температурной зависимости разрывного напряжения подчиняется экспоненциальному закону [150-153]. В случае наличия переходов в указанном интервале температур, в области перехода (фазового или релаксационного) наблюдается максимум на кривых температурных зависимостях фактора механических потерь и прочности [147, 154-161].

Анализ литературных данных показывает, что максимумам механических потерь соответствуют максимумы прочности на их температурных зависимостях. Это приводит к тому, что чем больше работа разрушения, тем выше прочность и что разрушение носит релаксационный характер.

В настоящее время исследования температурной зависимости разрушающего напряжения композитов практически не ведутся.

На рисунках 4.12, 4.13 приведены температурные зависимости разрушающего напряжения смеси 80 масс. % СКИ-3+ 20 масс. % ПЭНП, и той же смеси, модифицированной 0,1 масс. % сажи соответственно.

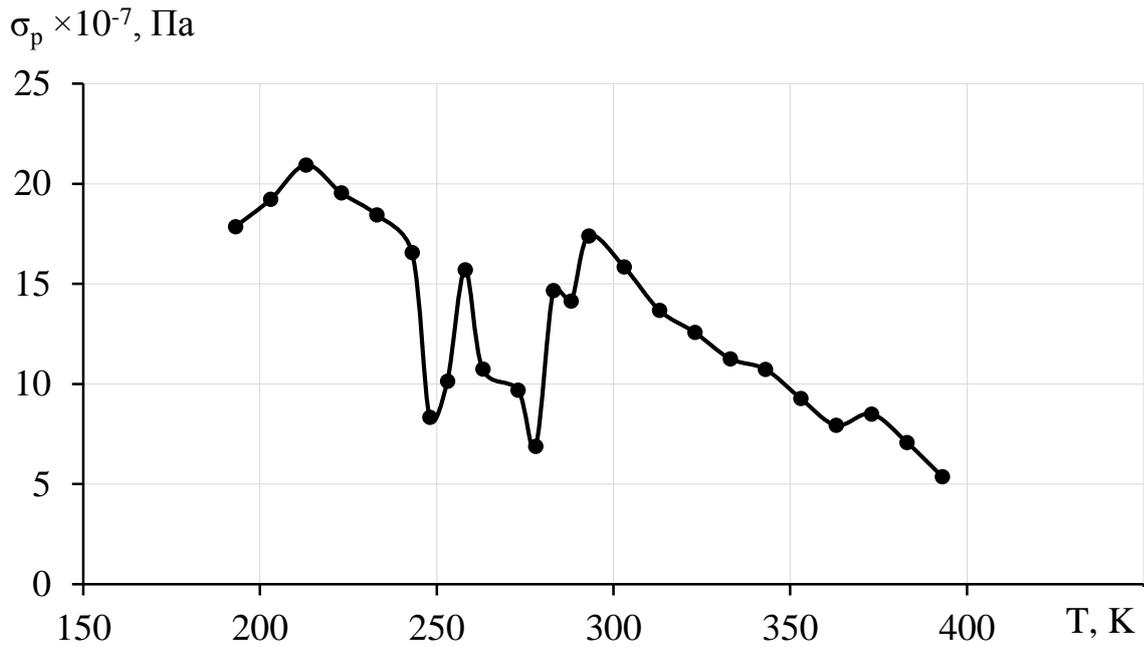


Рисунок 4.12 – Температурная зависимость напряжения при разрушении смеси 80 масс. % СКИ-3+ 20 масс. % ПЭНП

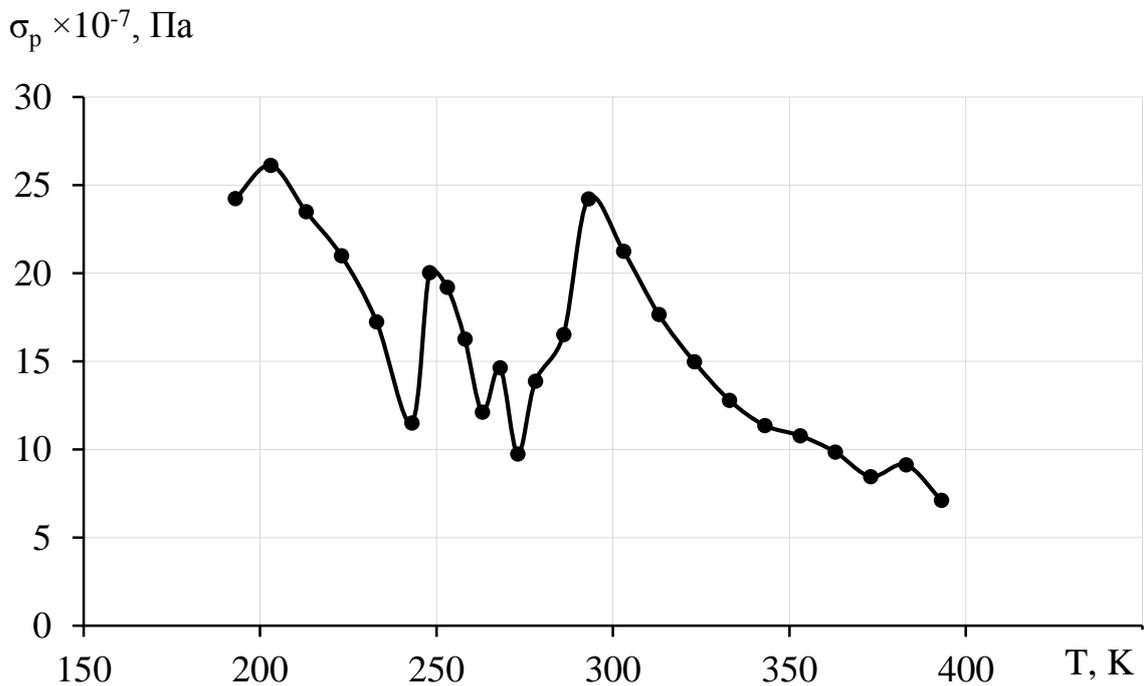


Рисунок 4.13 – Температурная зависимость напряжения при разрушении композита 80 масс. % СКИ-3+ 20 масс. % ПЭНП+ 0,1 масс. % сажи

Низкотемпературный максимум при температуре 213 К связан с переходом эластомера из стеклообразного состояния в высокоэластическое. Максимум при 258 К определяется размораживанием кинетических единиц

аморфной части ПЭНП, а перегиб в области 273 К, по-видимому, связан с активизацией подвижности кинетических единиц в переходном (диффузионном) слое. Максимумы, проявляющиеся при температурах 283 К, 293 К и 373 К, по-видимому, связан с плавлением различных кристаллов ПЭНП (рисунок 4.12). Ранее в работе [12] авторы показали возможность образования различных кристаллических структур полипропилена (ПП) в смеси СКИ-3 с ПП, и что они имеют различные температуры плавления.

Наполнение смеси СКИ-3 с ПЭНП 0,1 масс. % сажи не влияет на низкотемпературные максимумы, но сглаживает высокотемпературный максимум, проявляющийся в области температур 283 К. Прочность смеси, наполненной 0,1 масс. % сажи при 293 К значительно возрастает (рисунок 4.13). По-видимому, присутствие сажи благоприятствует возникновению различных типов кристаллических структур в композите.

На рисунках (4.14, 4.15) приведены деформационно-прочностные кривые (диаграммы « $\sigma$ – $\epsilon$ ») при разных температурах.

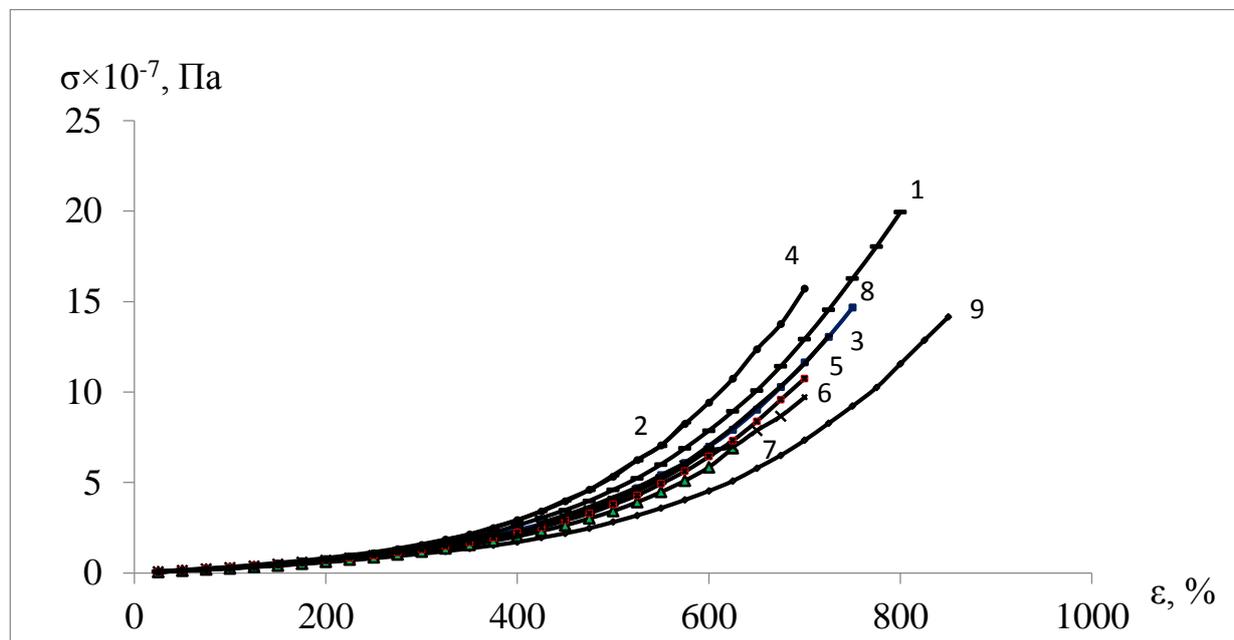


Рисунок 4.14 – Диаграммы « $\sigma$ – $\epsilon$ » для смеси 80 масс. % СКИ-3 + 20 масс. % ПЭНП при температуре: 1 – 243 К; 2 – 248 К; 3 – 253 К; 4 – 258 К; 5 – 263 К; 6 – 273 К; 7 – 278 К; 8 – 283 К; 9 – 288 К.

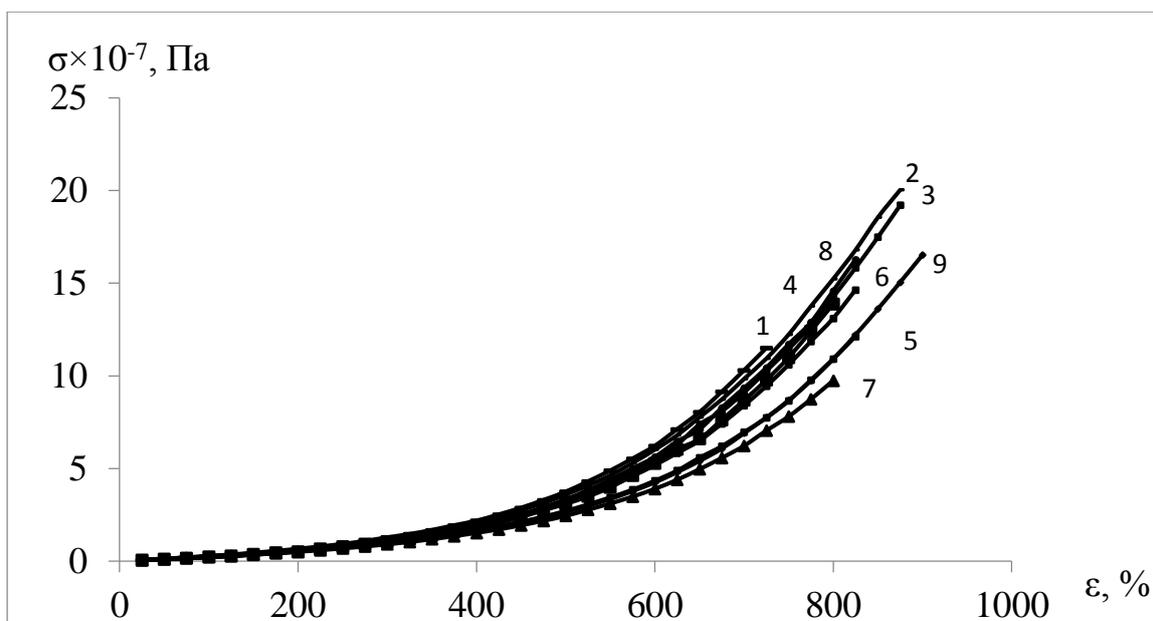


Рисунок 4.15 – Диаграммы « $\sigma$ – $\epsilon$ » для композита 80 масс. % СКИ-3 + 20 масс. % ПЭНП + 0,1 масс. % сажи при температуре: 1 – 243 К; 2 – 248 К; 3 – 253 К; 4 – 258 К; 5 – 263 К; 6 – 268 К; 7 – 273 К; 8 – 278 К; 9 – 286 К.

Из экспериментальных данных (рисунки 4.12, 4.13) видно, что с изменением температуры меняется разрушающее напряжение ( $\sigma$ ) и относительная деформация ( $\epsilon$ ). Диаграммы  $\sigma$ – $\epsilon$  приведенные на рисунках 4.14, 4.15 являются характерными для эластомеров, что является подтверждением того, что в системе СКИ-3 с ПЭНП матрицей является СКИ-3.

#### Выводы к главе 4

На графиках концентрационной зависимости плотности, поверхностных и диэлектрических характеристик наблюдаются экстремумы при концентрациях 0,1–0,7 масс. % наполнителя в смесях СКИ-3 с ПЭНП.

В зависимости от природы наполнителя и концентрации существенно меняется форма концентрационной зависимости перечисленных параметров, что свидетельствует о соответствующих изменениях морфологии смеси СКИ-3 с ПЭНП.

Показано, что полученные зависимости  $\epsilon' = \epsilon'(C)$ ,  $\rho_v = \rho_v(C)$  и  $\lg \epsilon' = (\lg \rho_v)$  для смеси 80 масс. % СКИ-3 + 20 масс. % ПЭНП, с добавлением частиц не

укладываются в рамки ни максвелл-вагнеровской поляризации диэлектриков с проводящими включениями, ни в рептационную модель Хохлова- Гроссберга и не удается объяснить структурными исследованиями. Приведена модель предположительного строения фронтальных проводящих структур, которая показывает, в каком случае наступает порог перколяции.

Наиболее существенные изменения в смеси кристаллизующихся СКИ-3/ПЭНП полимеров связаны с применением наночастиц алюминия.

Исследование температурной зависимости прочности смеси 80 масс. % СКИ-3 + 20 масс. % ПЭНП и композита 80 масс. % СКИ-3 + 20 масс. % ПЭНП + 0,1 масс. % сажи показано наличие нескольких максимумов на кривой  $\sigma$ - $\epsilon$ , что подтверждает гетерогенность объектов исследования и наличие в них сложных структурных образований. Деформационно-прочностные кривые (диаграммы  $\sigma$ - $\epsilon$ ) свидетельствуют о том, что матрицей композита является эластомер СКИ-3.

## ГЛАВА 5. ДЕФОРМАЦИОННО - ПРОЧНОСТНЫЕ СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ СКИ-3 И ПЭНП

### 5.1. Диаграммы напряжение – деформация саженаполненных композитов на основе СКИ-3 и ПЭНП

Способность СКИ-3 кристаллизоваться при растяжении [159] и гибкость его макромолекул обуславливает высокие динамические и механические свойства резин на его основе [9, 163]. При больших степенях растяжения (более 200%) у кристаллизующихся полимеров возникают ориентационные эффекты. В данном случае процесс кристаллизации начинается при деформации 500% - 700%, что обуславливает резкое повышение напряжения на всех диаграммах  $\sigma$ - $\varepsilon$  (рисунки 5.1 – 5.6).

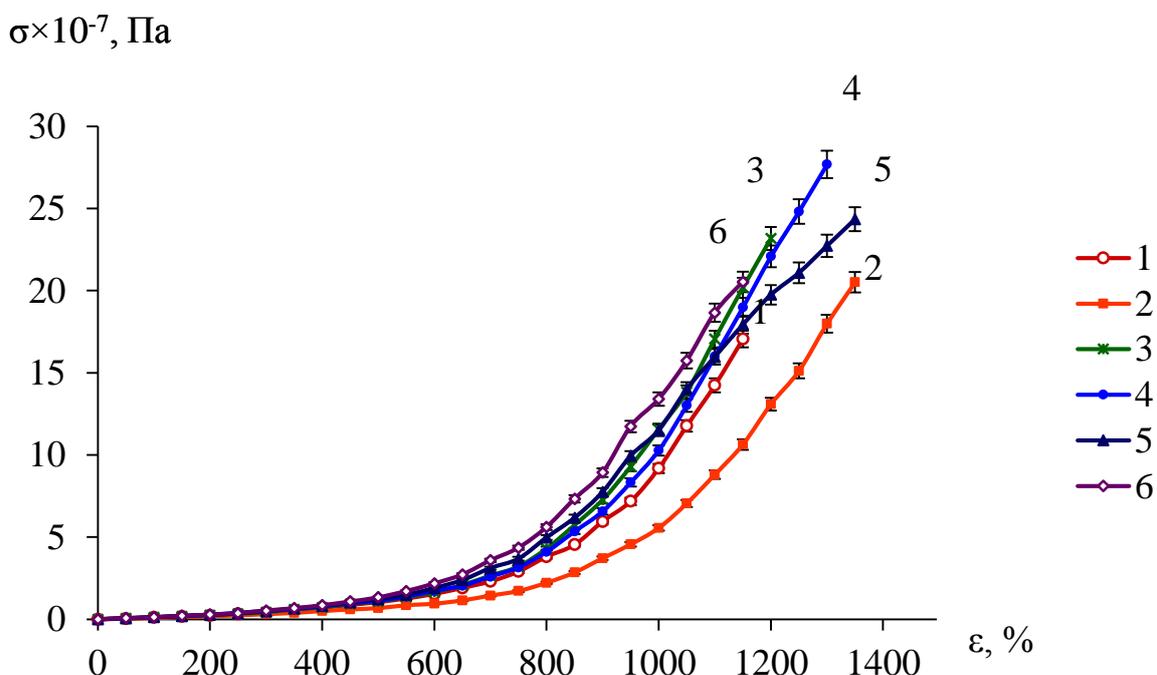


Рисунок 5.1 – Зависимость  $\sigma$  от  $\varepsilon$  для СКИ-3 (100%) при концентрации сажи: 1 – 0%; 2 – 0,1%; 3 – 0,27%; 4 – 0,73%; 5 – 1,99%, 6 – 5,37% по массе

При концентрации сажи 0,73 масс. % в эластомере СКИ-3 наблюдаются наивысшие прочностные характеристики, что связано с эффектом малых добавок, когда наноразмерные частички, заполняя поры и пустоты матрицы, приводят к ее упрочнению. С другой стороны, наночастицы обладают нуклеирующим действием, что способствует увеличению степени

кристалличности и повышению прочности. Дальнейшее повышение концентрации сажи приводит к тому, что сами частички способствуют образованию дефектной структуры, что приводит к понижению прочности.

Добавление в матрицу эластомера 5 масс. % жесткоцепного полимера ПЭНП приводит к повышению прочности смеси на 58%. Возможно это связано с наличием упрочняющего межфазного слоя и образованием различных кристаллических структур [164], т.к. авторы [148] в смеси эластомера СКН-40 с жесткоцепным полимером (ПВХ) обнаружили дополнительный спектр времен релаксации, соответствующий переходному слою.

Для наполненной полимерной смеси СКИ-3/ПЭНП прочность повышается при более меньших добавках сажи – 0,27 масс. % (рисунок 5.2).

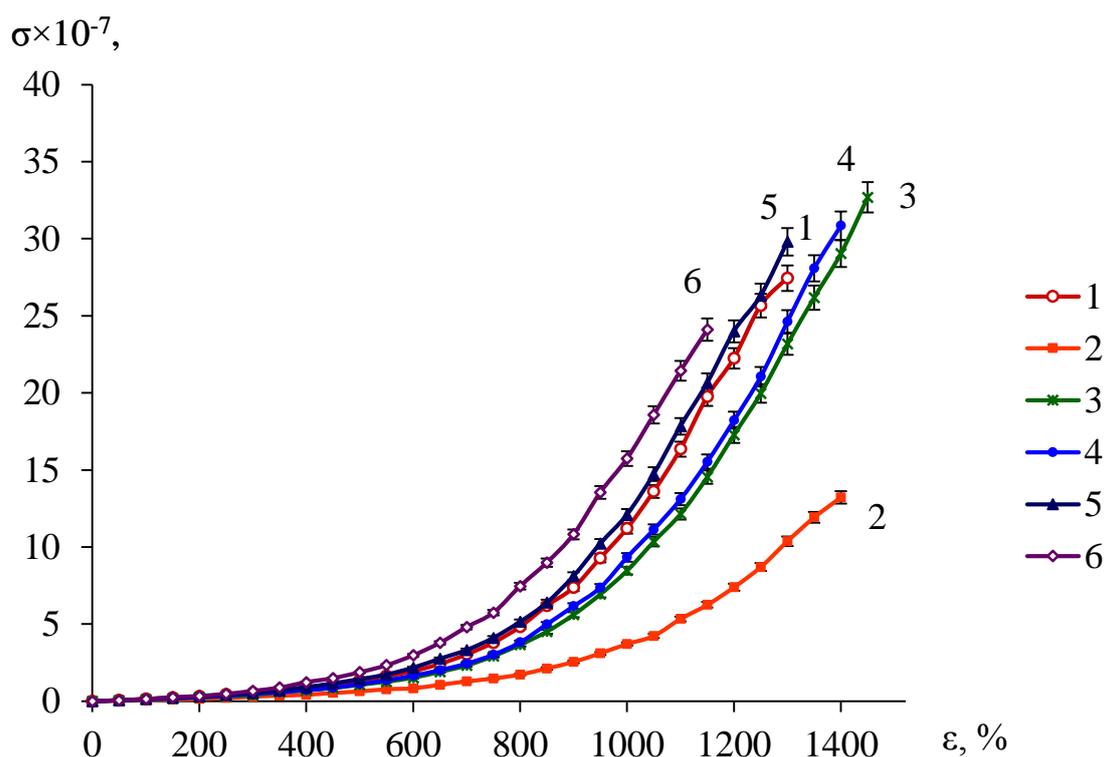


Рисунок 5.2 – Зависимость  $\sigma$  от  $\varepsilon$  для 95% СКИ-3 + 5% ПЭНП при концентрациях сажи: 1 – 0%; 2 – 0,1%; 3 – 0,27%; 4 – 0,73%; 5 – 1,99%, 6 – 5,37% по массе

При содержании 20 масс. % ПЭНП в смеси ход кривых перестает зависеть от количества содержания сажи в смеси (рисунок 5.3). Однако

разрывные прочность и деформация максимальны для смеси 80 масс. % СКИ-3 + 20 масс. % ПЭНП с содержанием 0,1 и 1,99 масс. % наночастиц сажи (рисунок 5.3, кривые –2,3).

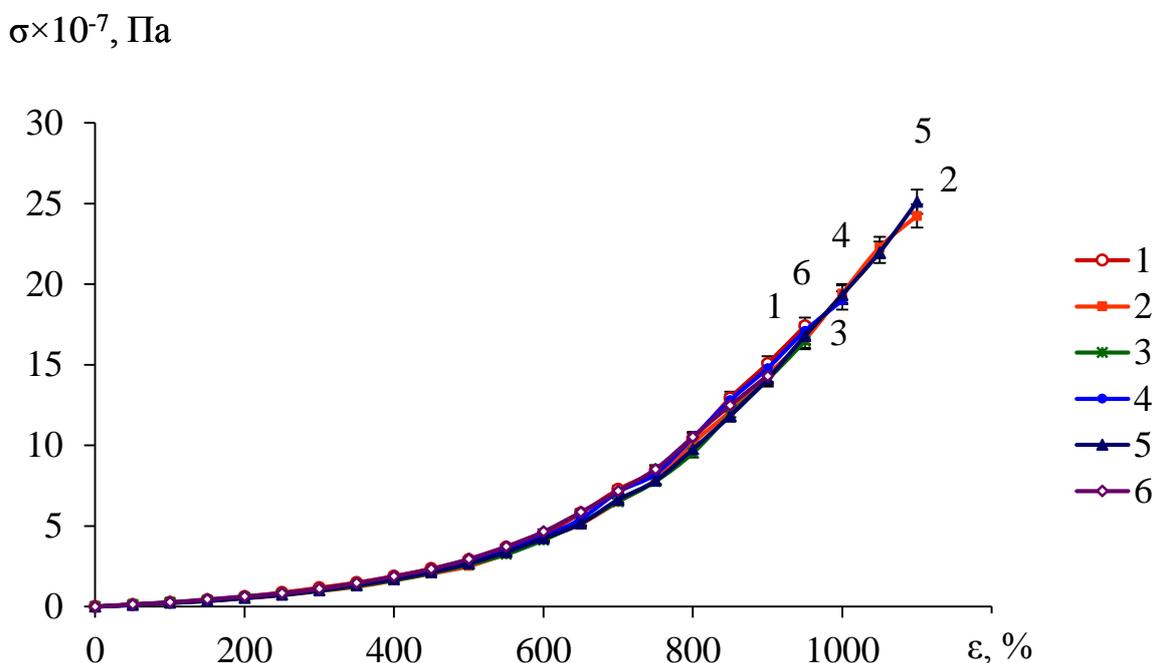


Рисунок 5.3 – Зависимость  $\sigma$  от  $\varepsilon$  для 80% СКИ-3 + 20% ПЭНП при концентрации сажи: 1 – 0%; 2 – 0,1%; 3 – 0,27%; 4 – 0,73%; 5 – 1,99%, 6 – 5,37% по массе

Активные частицы сажи в большей степени повышают прочность композиции, благодаря хорошей смачиваемости эластомером и образованию прочных связей с ним. Увеличению связей способствует наличие на поверхности частиц сажи различных функциональных групп (COOH, C=O и т.д.), которые при вулканизации могут взаимодействовать с серой и входить в пространственную сетку полимера [165].

## 5.2. Прочность и деформация композитов на основе СКИ- 3 и ПЭНП с малыми добавками алюминия

Наполнение эластомера СКИ-3 алюминием (0,1 масс. %) приводит к значительному повышению деформационно-прочностных свойств системы (рисунок 5.4). При 0,73 масс. % прочность падает, а деформация увеличивается, что характерно, для инертных наполнителей [5].

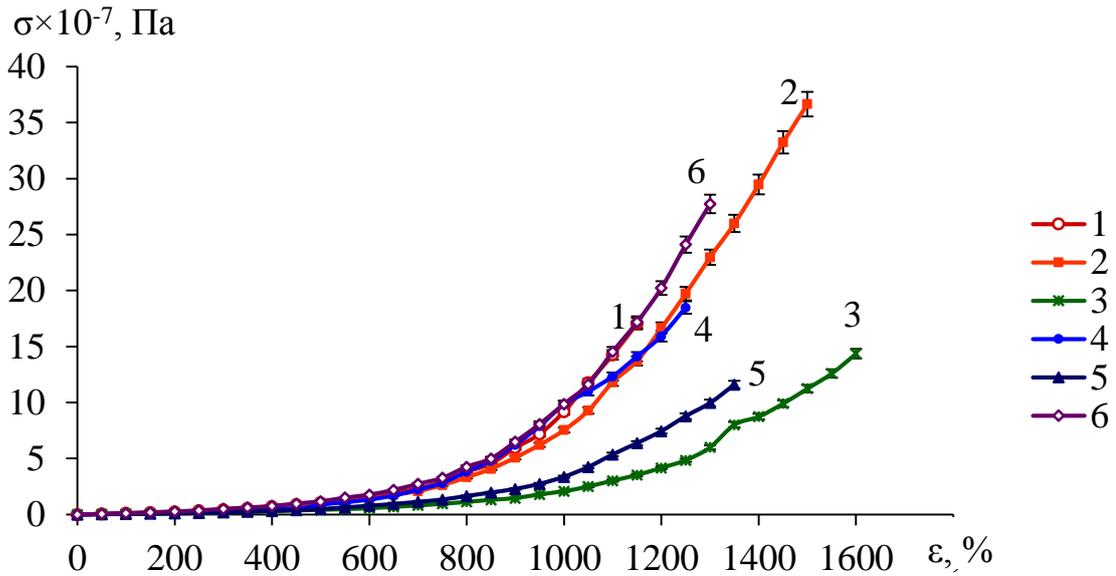


Рисунок 5.4 – Зависимость  $\sigma$  от  $\varepsilon$  для SKI-3 (100%) при концентрации алюминия: 1 – 0%; 2 – 0,1%; 3 – 0,27%; 4 – 0,73%; 5 – 1,99%, 6 – 5,37% по массе

Для смеси 95 масс. % SKI-3 + 5 масс. % ПЭНП добавление инертного наполнителя алюминия приводит к понижению прочностных свойств. По-видимому, частицы алюминия вытесняются на межфазную границу между полиэтиленом и изопреновым эластомером, а из-за низкой адгезии наполнителя к полимерной матрице происходит понижение деформационно-прочностных характеристик (рисунок 5.5).

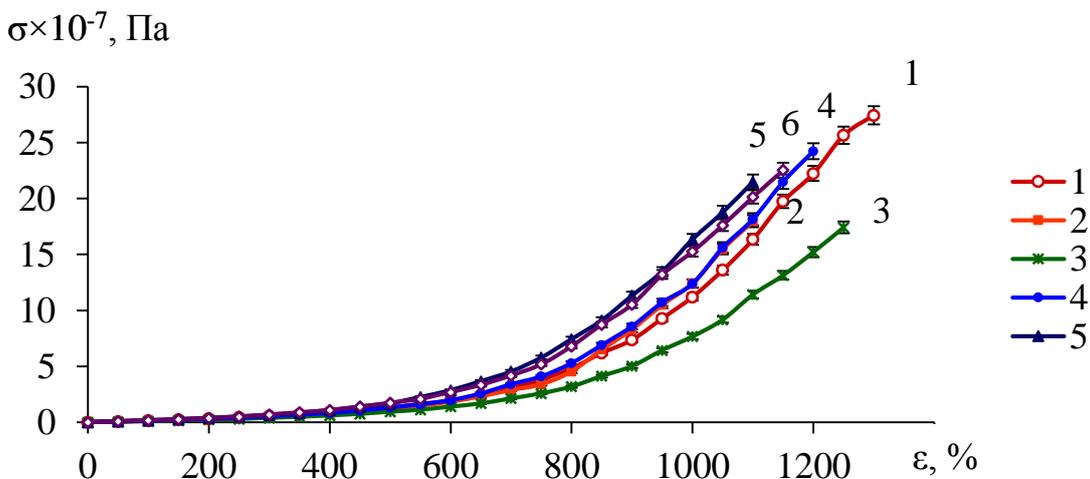


Рисунок 5.5 – Зависимость  $\sigma$  от  $\varepsilon$  для 95% SKI-3 + 5% ПЭНП при концентрации алюминия: 1 – 0%; 2 – 0,1%; 3 – 0,27%; 4 – 0,73%; 5 – 1,99%, 6 – 5,37% по массе

В случае смеси 80 масс. % СКИ-3 + 20 масс. % ПЭНП добавление алюминия способствует повышению деформационно-прочностных свойств, причем наилучшими характеристиками обладает композиция с содержанием алюминия 0,27 масс. % (рисунок 5.6, кривая – 3). По-видимому, в смеси, где достаточно большое количество ПЭНП, частицы алюминия служат инициаторами кристаллизации для полиэтилена и для СКИ-3 и тем самым упрочняют смесь.

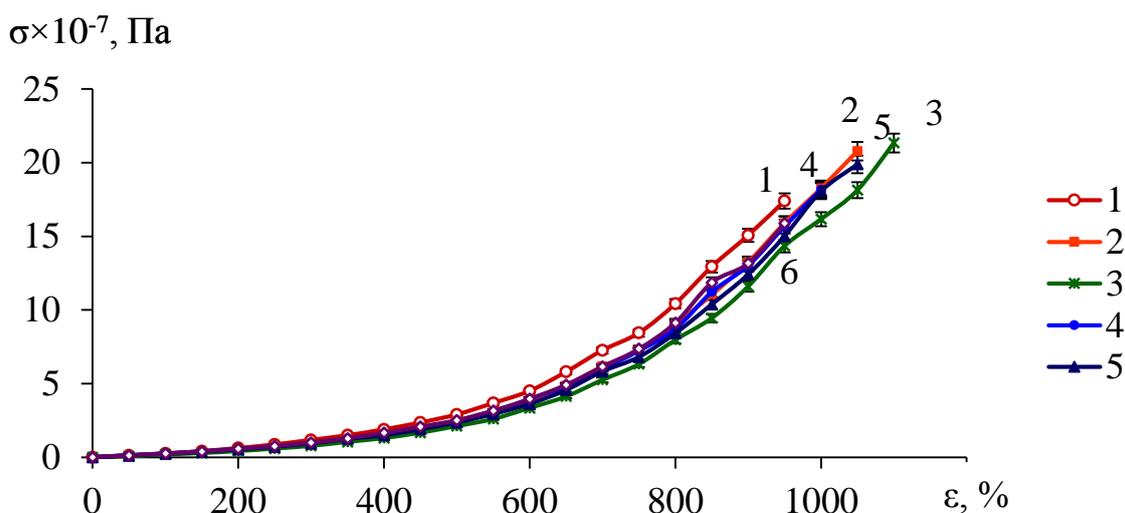


Рисунок 5.6 – Зависимость  $\sigma$  от  $\varepsilon$  для 80% СКИ-3 + 20 % ПЭНП при концентрации алюминия: 1 – 0%; 2 – 0,1%; 3 – 0,27%; 4 – 0,73%; 5 – 1,99%, 6 – 5,37% по массе

Частички алюминия локализуются на границах раздела полимеров [166], что оказывает влияние на свойства полимерной смеси.

При больших содержаниях инертных частиц прочность падает, так как образуется неравновесная гетерогенная структура, разрушение которой связано с образованием микропор и микротрещин, развитием магистральной трещины (хрупкие матрицы) либо с ростом и объединением микропор (пластичные матрицы) [167, 168].

### 5.3. Напряжение и деформация при разрыве полимерных композитов в зависимости от концентрации наночастиц

«Морфология полимерных композитов определяет их макроскопические свойства. Добавление всего 0,1 масс. % алюминия в изопреновый каучук

приводит к повышению прочности более чем в два раза (рисунок 5.7 кривая 2). Дальнейшее увеличение алюминия до 0,271 масс. % приводит к понижению прочности. В различных работах по-разному интерпретируются подобные результаты. В работе [169] авторы наблюдали, что физико-химические свойства полимерных композиций на основе эпоксидного олигомера ЭД-20 проходят через максимум в интервале концентраций углеродных нанотрубок (УНТ) и технического углерода (N220) от 0,125 до 0,25 % об., объясняя такой рост показателей микродисперсионным упрочнением матриц полимерных композиций, связанным с наличием включений в виде агрегатов наночастиц размером от 100 до 200 нм» [166].

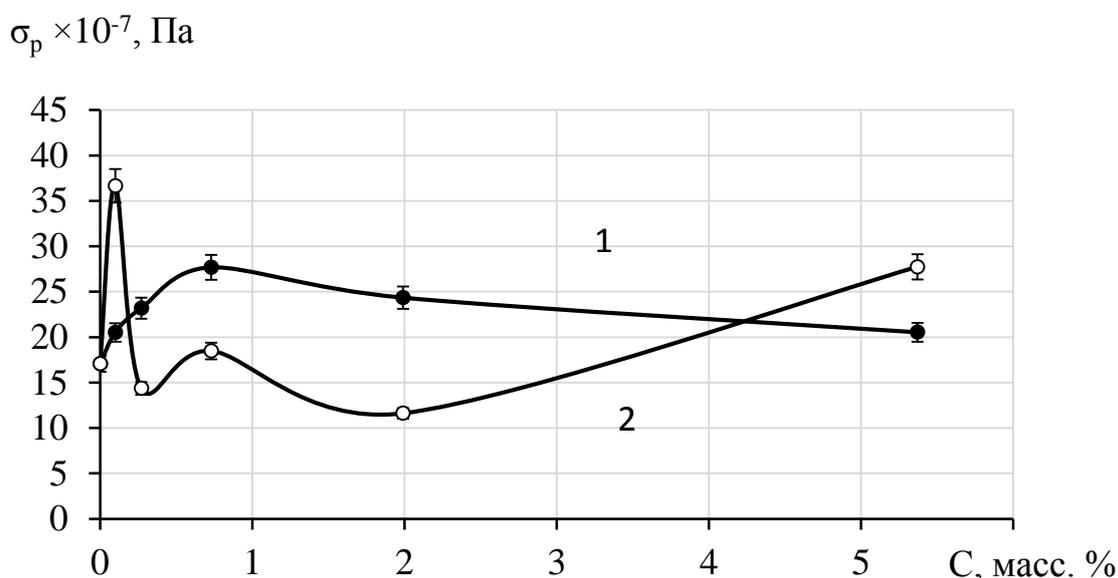


Рисунок 5.7 – Зависимость напряжения при разрыве 100% СКИ-3 от концентрации частиц: 1 –сажи, 2 – алюминия

В нашем случае упрочнение при содержании 0,1 масс. % алюминия связано с образованием кристаллических структур как видно из данных ДСК (рисунок 3.16) и образованием дополнительных кристаллитов при больших деформациях. Добавление в матрицу эластомера 5 масс. % термопласта приводит к упрочнению композиции почти на 60 %. Повышение прочности при наполнении эластомера термопластом наблюдалось нами ранее на примере бутадиен-акрилонитрильного каучука (СКН-26) и поливинилхлорида (ПВХ) [11].

«Для композитов 95 масс. % СКИ-3 +5 масс. % ПЭНП с добавлением наночастиц сажи и алюминия кривые прочности вначале проходят через минимум, а потом через максимум» [166]. При этом экстремумы с добавлением сажи наблюдаются при меньших концентрациях нежели при добавлении алюминия (рисунок 5.8). Максимум прочности композита 95 масс. % СКИ-3 +5 масс. % ПЭНП наблюдается при концентрации сажи 0,271 масс. % (рисунок 5.8 кривая 1), т.е. наилучший эффект от модификации достигается для полимерной смеси при меньших концентрациях частиц сажи, чем для эластомера.

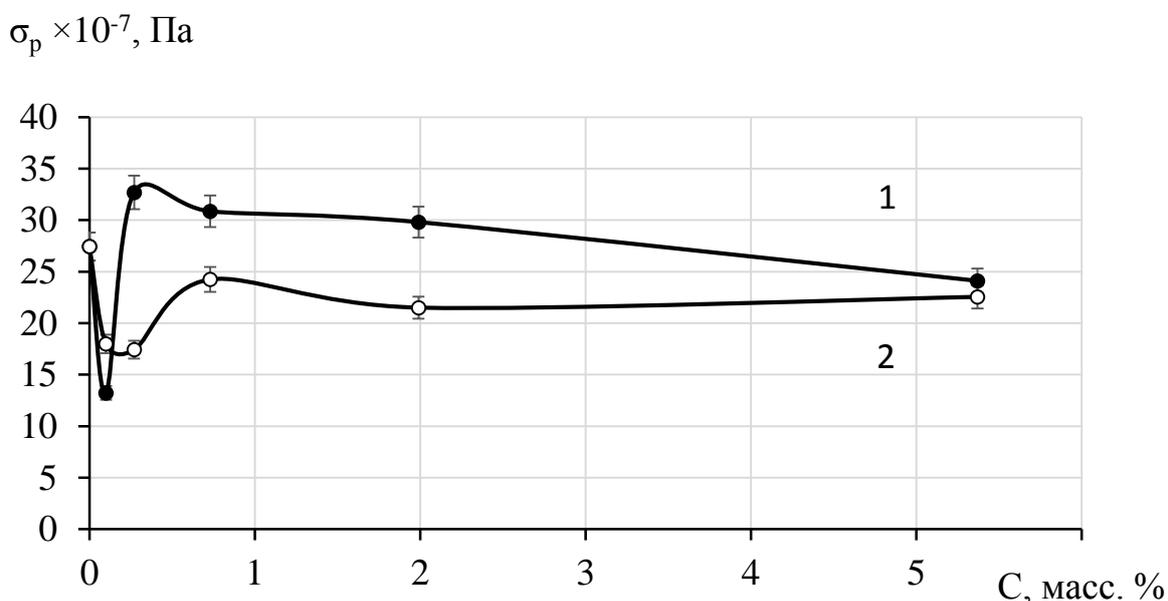


Рисунок 5.8 – Зависимость напряжения при разрыве композита 95 масс. % СКИ-3 + 5 масс. % ПЭНП от концентрации частиц: 1 –сажи, 2 – алюминия

«Наполненный алюминием (0,73 масс. %) композит 95 масс. %СКИ-3 +5 масс. % ПЭНП имеет максимум на зависимости прочности от концентрации наполнителя при высокой плотности. А низкой плотности композита при концентрации алюминия 0,271 масс. % соответствует минимум прочности. Это свидетельствует о том, что поверхностно активные наночастицы сажи и инертные частицы алюминия характеризуются своей спецификой, связанной с межфазным взаимодействием на границе частица-полимер, которая оказывает влияние на структуру и свойства композитов» [166].

Для композитов 80 масс. % СКИ-3 + 20 масс. % ПЭНП добавление наночастиц сажи до 0,1 масс. % уже достаточно для повышения прочности

композита примерно на 45 % (рисунок 5.9), в отличие от смесей полярных полимеров 80 масс. % СКН-26 + 20 масс. % ПВХ, где концентрационный оптимум прочности наблюдался при 0,271 масс. % сажи [12]. В случае же алюминия, максимум прочности композита 80 масс. % СКИ-3 +20 масс. % ПЭНП приходится на концентрацию 0,271 масс. %. Экстремумы на зависимостях прочности саженасыщенных композитов наблюдаются при меньших концентрациях нежели при добавлении алюминия (рисунок 5.9)

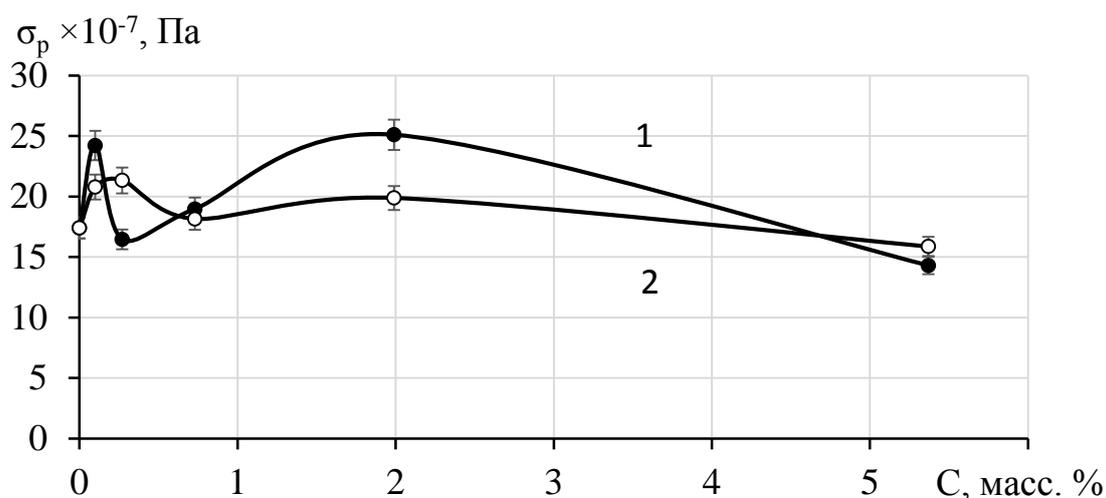


Рисунок 5.9 – Зависимость напряжения при разрыве композита 80 масс. % СКИ-3 + 20 масс. % ПЭНП от концентрации частиц: 1 –сажи, 2 – алюминия

Зависимости относительной деформации при разрыве от концентрации частиц сажи и алюминия для исследуемых полимерных композитов приведены на рисунках 5.10 –5.11.

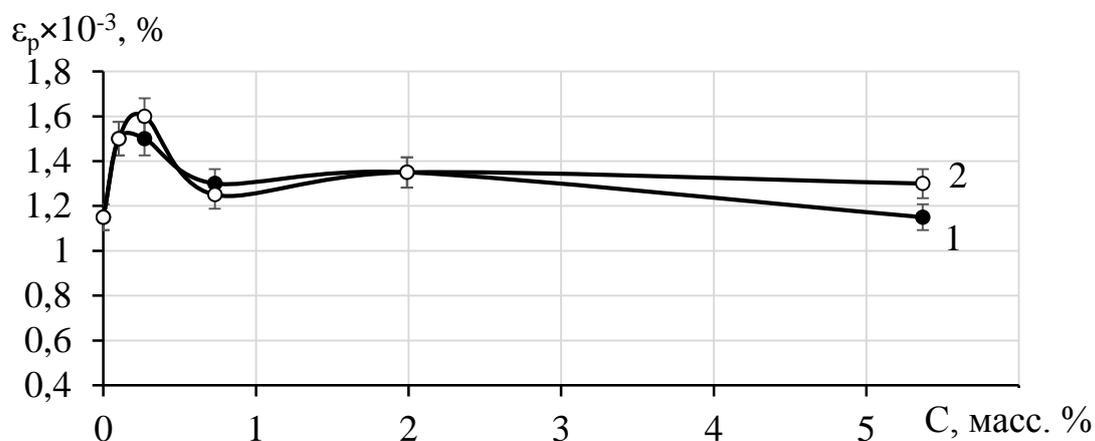


Рисунок 5.10 – Зависимость деформации при разрыве 100 масс. % СКИ-3 от концентрации частиц: 1 – сажи, 2 – алюминия

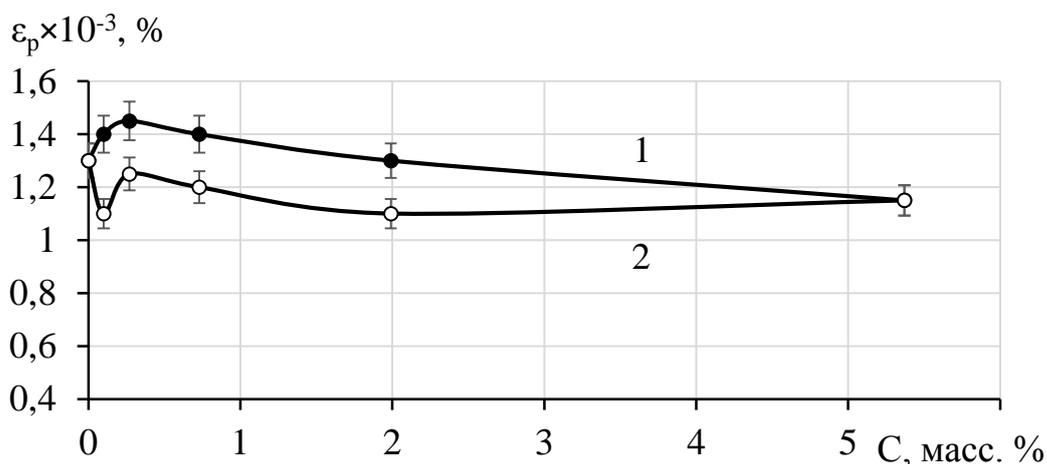


Рисунок 5.11 – Зависимость деформации при разрыве композита 95 масс. % СКИ-3 + 5 масс. % ПЭНП от концентрации частиц: 1 – сажи, 2 – алюминия

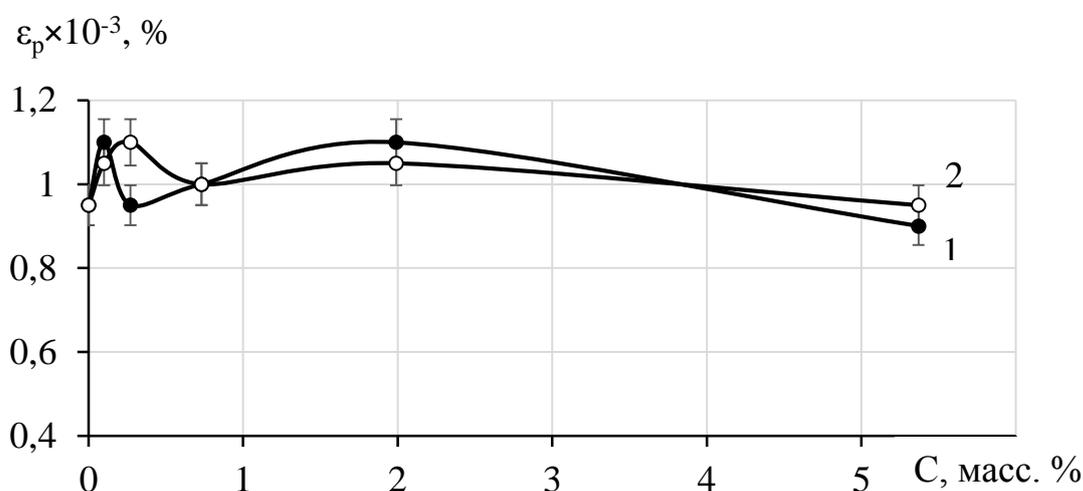


Рисунок 5.12 – Зависимость деформации при разрыве композита 80 масс. % СКИ-3 + 20 масс. % ПЭНП от концентрации частиц: 1 – сажи, 2 – алюминия

Из рисунков видно, что относительная деформация также претерпевает резкое изменения в области концентрации наполнителя от 0,1 до 0,77 масс. %. Такие изменения относительной деформации и определяют истинное значение разрушающего напряжения при растяжении. Т.е., одни концентрации благоприятны для ориентации макромолекул, а другие – наоборот, не способствуют подвижности кинетических единиц, что приводит к уменьшению разрушающего напряжения.

#### 5.4. Модуль упругости и коэффициент усиления наполненных композитов

Изопреновый эластомер относится к низкомодульным материалам, и при необходимости модуль упругости повышают добавками различных

наполнителей. Для исследуемых композитов модуль упругости находили по тангенсу угла наклона начального прямолинейного участка диаграммы напряжение от деформации, в области упругой деформации.

В результате наполнения СКИ-3 активным наполнителем – сажей повышается модуль упругости, причем рост происходит быстрее при концентрациях до 1 масс. % (рисунок 5.13 кривая 1). Дальнейшее увеличение содержания сажи в эластомере приводит к меньшему увеличению модуля упругости. Инертный наполнитель – алюминий приводит к понижению модуля упругости, причем падение не происходит равномерно (рисунок 5.13 кривая 2).

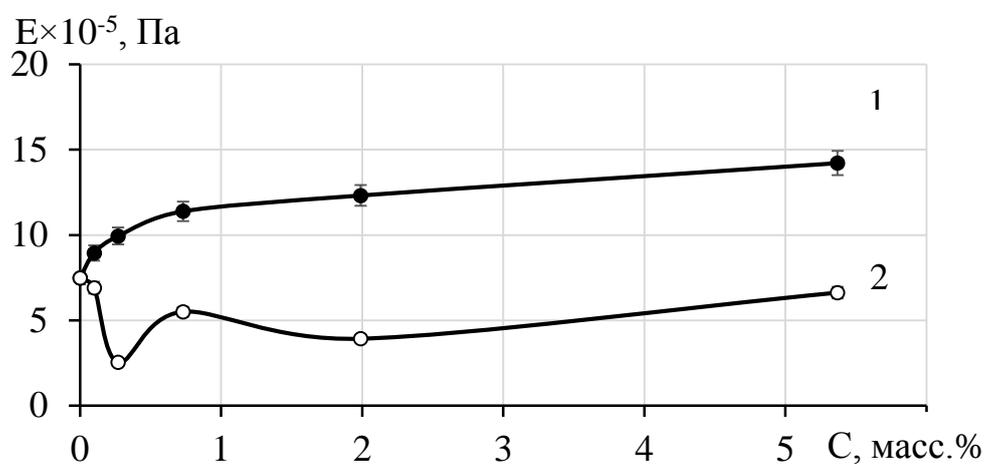


Рисунок 5.13 – Зависимость модуля упругости 100 % СКИ-3 от концентрации частиц: 1 – сажи, 2 – алюминия

Добавление в СКИ-3 полиэтилена в количестве 5 масс. % приводит к повышению модуля упругости на 27 % (рисунок 5.14).

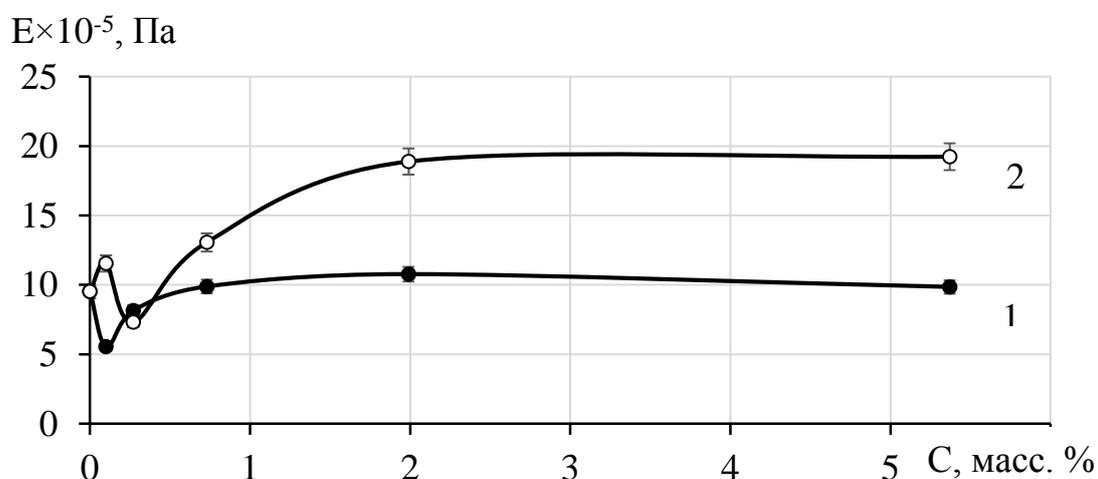


Рисунок 5.14 – Зависимость модуля упругости композита 95 масс. % СКИ-3 + 5 масс. % ПЭНП от концентрации частиц: 1 – сажи, 2 – алюминия

В композите 95 масс. % СКИ-3 + 5 масс. % ПЭНП частицы алюминия повышают модуль упругости при концентрации 1,99 масс. % (рисунок 5.14 кривая 2). В области концентраций нанодобавок до 1 масс. % модуль упругости проходит через экстремумы (рисунок 5.14), что связано со структурированием полимерных компонентов композита.

Увеличение содержания ПЭНП до 20 масс. % приводит к повышению модуля упругости более чем в три раза, что связано с доминированием свойств полиэтилена (рисунок 5.15).

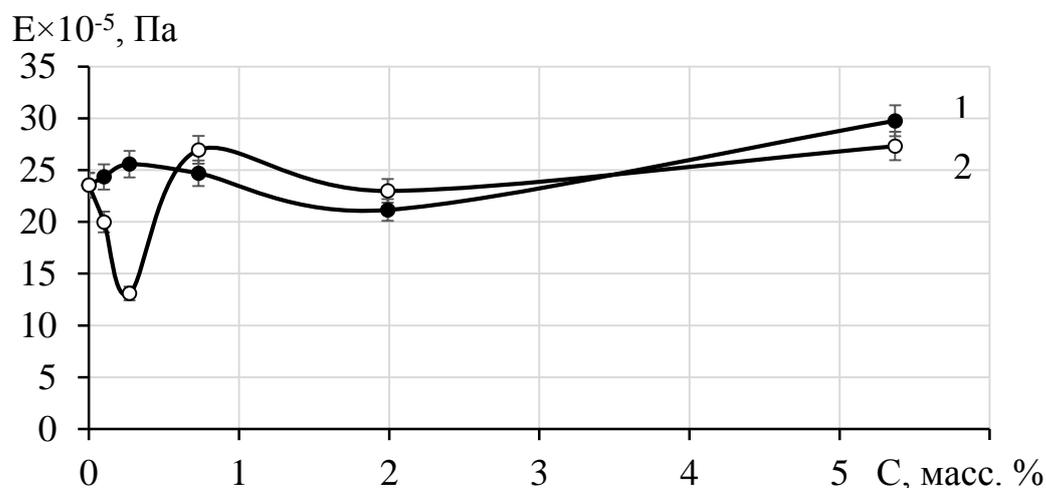


Рисунок 5.15 – Зависимость модуля упругости композита 80 масс. % СКИ-3 + 20 масс. % ПЭНП от концентрации частиц: 1 –сажи, 2 – алюминия

Коэффициенты усиления композитов, содержащих различные наполнители, вычисляли как отношение эффективных модулей Юнга  $E^*$  к модулю матрицы  $E_m$  [170]:

$$K = \frac{E^*}{E_m}$$

Коэффициент усиления СКИ-3, наполненного сажей возрастает до 1,9 при содержании наночастиц 5,37 масс. % (таблица 5.1). В случае композита, содержащего 5 масс. % ПЭНП большой усиливающий эффект проявляют частицы алюминия, где коэффициент усиления достигает 2,02 в случае наполнение 5,37 масс. %, что возможно связано с коагулирующим действием наночастиц и образованием протяженного межфазного слоя.

Таблица 5.1 – Коэффициент усиления композитов, наполненных различным количеством наночастиц

Концентрация наполнителя С, масс. %	СКИ-3 Коэффициент усиления, К		95 масс. % СКИ-3 + 5 масс. % ПЭНП Коэффициент усиления, К		80 масс. % СКИ-3 + 20 масс.% ПЭНП Коэффициент усиления, К	
	сажа	алюминий	сажа	алюминий	сажа	алюминий
0	1	1	1	1	1	1
0,1	1,19	0,9	0,58	1,21	1,03	0,85
0,27	1,33	0,3	0,86	0,77	1,09	0,56
0,73	1,52	0,7	1,04	1,37	1,05	1,15
1,99	1,65	0,5	1,13	1,98	0,9	0,98
5,37	1,9	0,9	1,04	2,02	1,26	1,16

На диаграммах  $\sigma$ - $\varepsilon$  (рисунки 5.1-5.3), в области деформации 500- 700 % наблюдается резкое увеличение значений напряжения, что нами связано с кристаллизацией СКИ- 3. Для более подробного выяснения этого явления нами, при больших деформациях (500%) изучались процессы релаксации напряжения, модифицированного алюминием СКИ – 3 и его структура методом ДСК.

На рисунках 5.16-5.19 приведены кривые релаксации напряжения модифицированного алюминием СКИ-3. Экстраполяция линейного участка позволяет определить [149, 171-173] равновесное напряжение И соответственно равновесный модуль упругости вычисляется  $E_{\infty} = \frac{\sigma_{\infty}}{\varepsilon}$

Равновесный модуль упругости зависит от структуры полимерной системы.

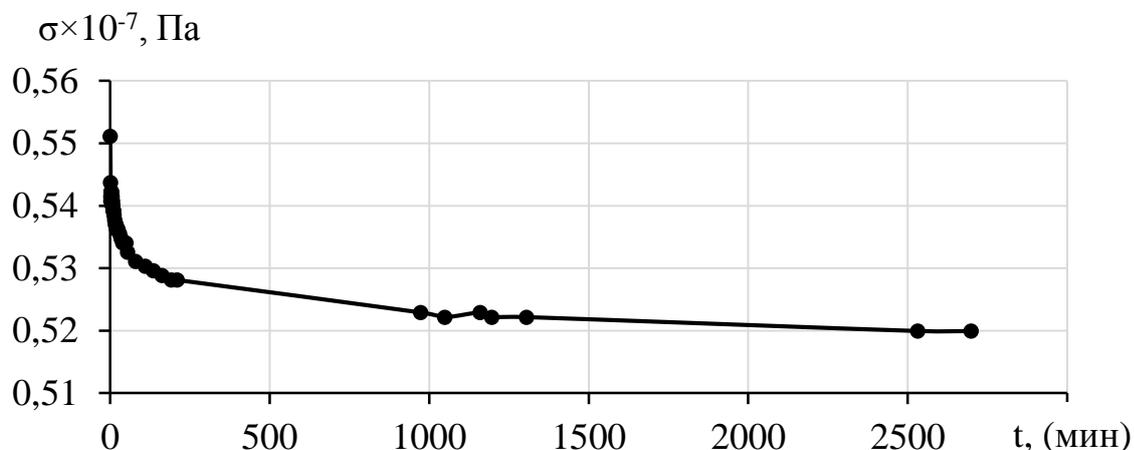


Рисунок 5.16 – Релаксация напряжения эластомера СКИ-3, растянутого на 500 %

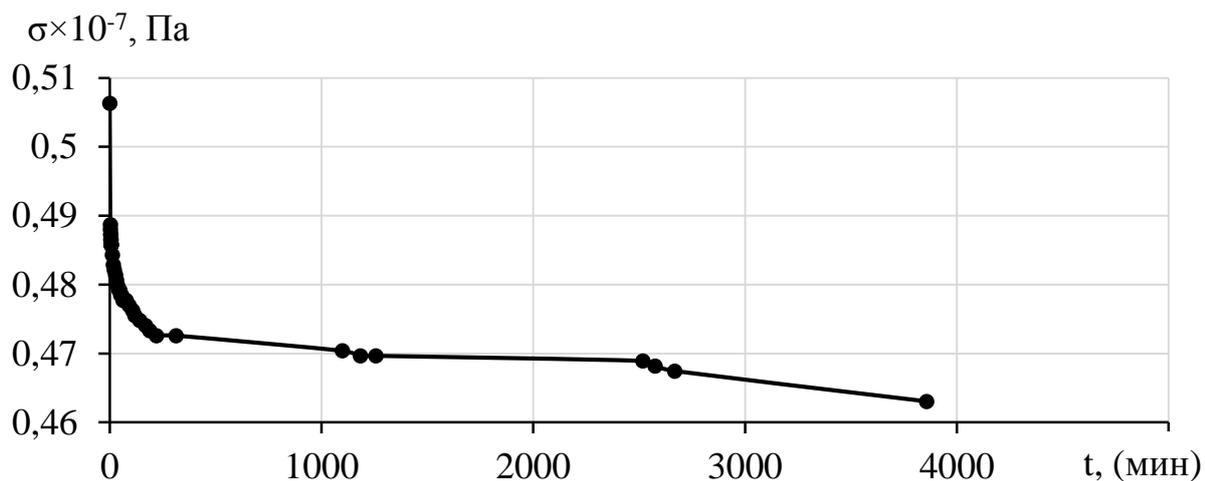


Рисунок 5.17 – Релаксация напряжения композита SKI-3 + 0,1 масс. % Al, растянутого на 500 %

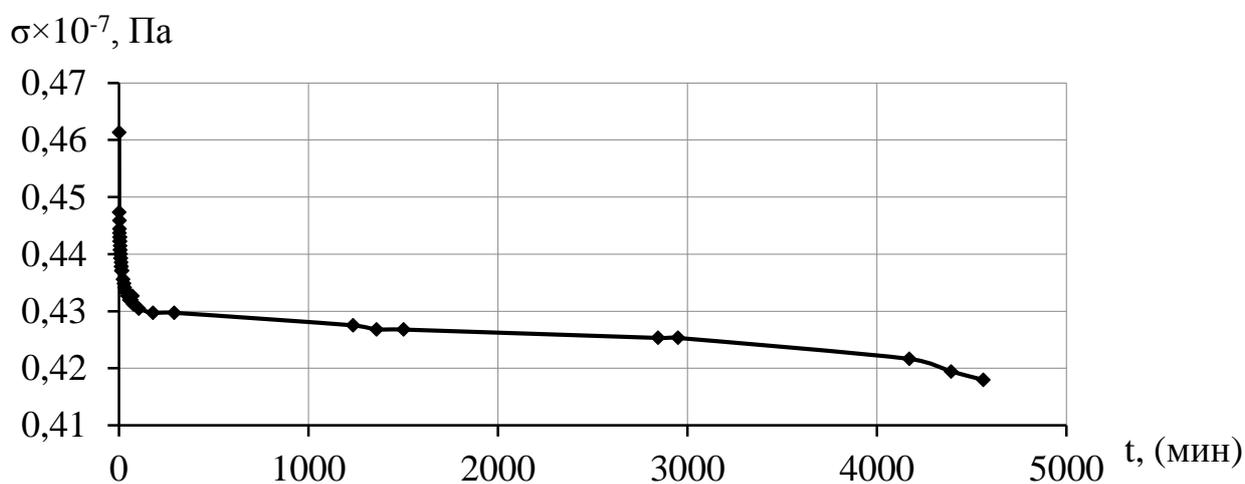


Рисунок 5.18 – Релаксация напряжения композита SKI-3 + 0,27 масс. % Al, растянутого на 500 %

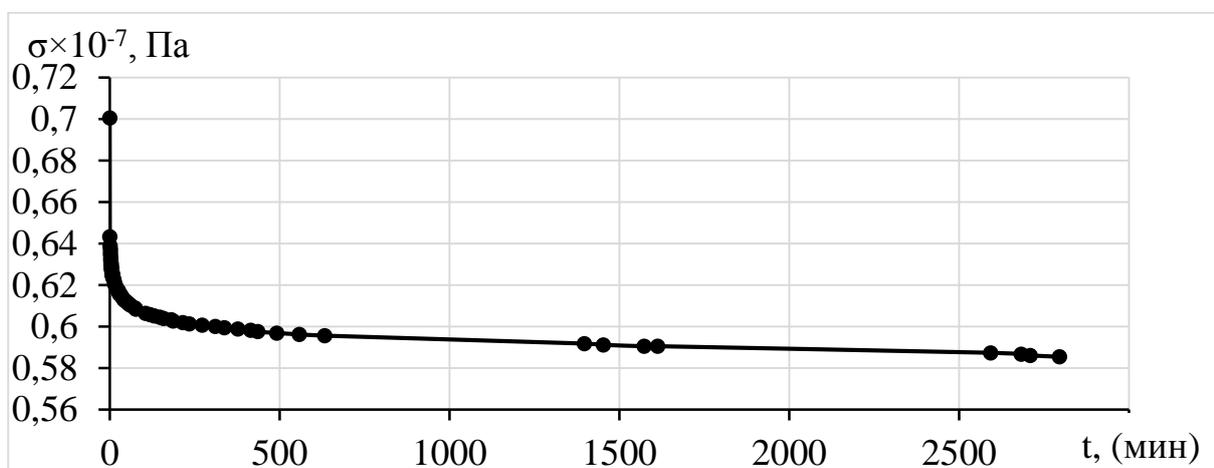


Рисунок 5.19 – Релаксация напряжения композита SKI-3 + 5,37 масс. % Al, растянутого на 500 %

Кривая приведенная на рисунке 5.20 свидетельствует о том, что структура СКИ – 3 меняется от концентрации алюминия. Данные ДСК (рисунки 3.15-3.18) указывают на то, что изменения структуры модифицированного алюминием СКИ-3 связаны с процессами кристаллизации эластомера в присутствии наночастиц алюминия.

### **5.5. Релаксация напряжения эластомера СКИ-3, наполненного частицами алюминия**

Большое влияние на кристаллизацию композитов должны оказывать количество и природа наполнителя. В работах [174, 175] авторы наблюдали ускорение кристаллизации СКД при введении как сажи ДГ-100, так и ТМ-15. Добавление же ламповой сажи 10 – 50 масс. % приводило к замедлению кристаллизации образцов.

Для выяснения механизма действия наночастиц при небольших наполнениях методом релаксации напряжения нами была изучена кинетика кристаллизации при больших деформациях. Образцы полимерных композитов мгновенно растягивали до деформации 500 %, и фиксировали падение напряжения со временем. В результате на релаксационных кривых наблюдались перегибы, связанные, по-видимому с ориентационной кристаллизацией (рисунки 5.16 – 5.19). Причем перегибы для различных концентраций наблюдались в разные промежутки времени.

При концентрации алюминия 0,1 масс. % перегиб (уменьшение падения напряжения) наблюдается уже после 40 мин., что связано с началом ориентационной кристаллизацией СКИ-3 (рисунок 5.17). Подобные перегибы наблюдали авторы в работе [176] на примере СКД, наполненного различными марками сажи.

При концентрации 5,37 масс. % алюминия резких скачкообразных перегибов не наблюдается, напряжение уменьшается плавно (рисунок 5.19). Возможно, увеличение концентрации наночастиц приводит к их

агломеризации, уменьшению удельной поверхности и соответственно к сокращению количества центров кристаллизации.

Равновесный модуль упругости, найденный из релаксационных кривых представлен на рисунке 5.20.

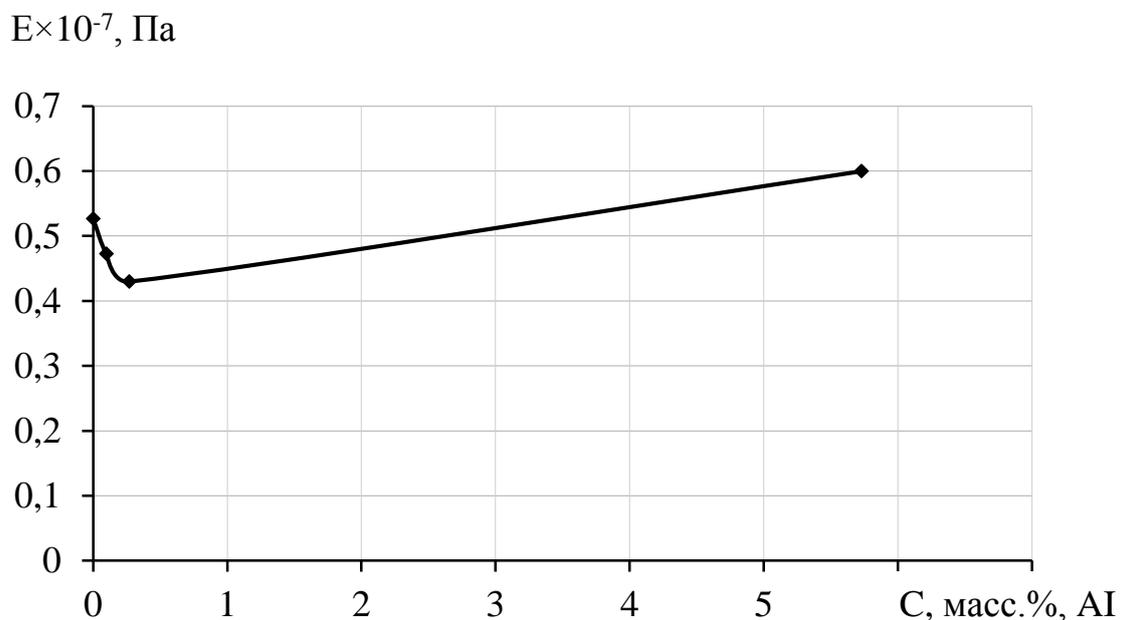


Рисунок 5.20 – Зависимость равновесного модуля упругости СКИ-3 от концентрации частиц алюминия

Из графика видно, что равновесный модуль упругости резко возрастает при концентрации 5,37 масс. %, что говорит о повышении жесткости композита.

### 5.6. Подбор функциональных зависимостей $\sigma$ от $\varepsilon$ методом наименьших квадратов и расчет работы разрушения по экспериментальным данным

Статистическая обработка и подбор функциональных зависимостей  $\sigma$  от  $\varepsilon$  осуществлялась методом наименьших квадратов. Для нахождения оптимальных параметров  $\alpha_0, \alpha_1, \dots, \alpha_k$  полинома степени  $k$ :

$$y = \alpha_k x^k + \alpha_{k-1} x^{k-1} + \dots + \alpha_1 x + \alpha_0,$$

минимизировалась сумма квадратов отклонений вида:

$$S(\alpha_0, \alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_k) = \sum_{i=1}^n (\alpha_k x_i^k + \alpha_{k-1} x_i^{k-1} + \dots + \alpha_1 x_i + \alpha_0 - y_i)^2 \quad (2.12)$$

Расчеты показали, что для удовлетворительной аппроксимации экспериментальных данных, достаточно полинома третьей степени.

В этом случае для нахождения оптимальных параметров кубической параболы  $\alpha_0, \alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$  решалась система уравнений вида:

$$\begin{cases} \alpha_3(\sum_{i=1}^n x_i^6) + \alpha_2(\sum_{i=1}^n x_i^5) + \alpha_1(\sum_{i=1}^n x_i^4) + \alpha_0(\sum_{i=1}^n x_i^3) = \sum_{i=1}^n y_i x_i^3, \\ \alpha_3(\sum_{i=1}^n x_i^5) + \alpha_2(\sum_{i=1}^n x_i^4) + \alpha_1(\sum_{i=1}^n x_i^3) + \alpha_0(\sum_{i=1}^n x_i^2) = \sum_{i=1}^n y_i x_i^2, \\ \alpha_3(\sum_{i=1}^n x_i^4) + \alpha_2(\sum_{i=1}^n x_i^3) + \alpha_1(\sum_{i=1}^n x_i^2) + \alpha_0(\sum_{i=1}^n x_i) = \sum_{i=1}^n y_i x_i, \\ \alpha_3(\sum_{i=1}^n x_i^3) + \alpha_2(\sum_{i=1}^n x_i^2) + \alpha_1(\sum_{i=1}^n x_i) + \alpha_0 n = \sum_{i=1}^n y_i. \end{cases} \quad (2.13)$$

где  $n$  – количество экспериментальных точек на плоскости;  $x_i, y_i$  – их координаты.

Полиномиальные зависимости, оптимально описывающие экспериментальные данные, приведены на рисунках 5.21- 5.26.

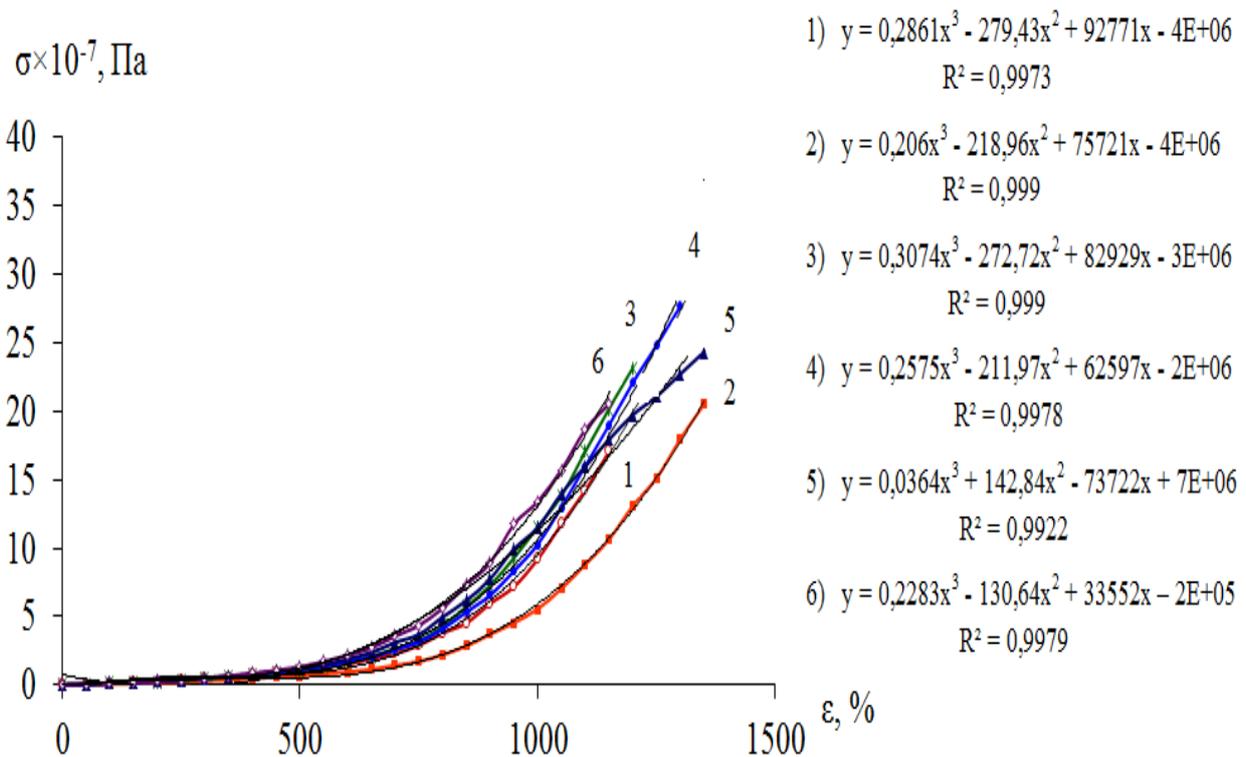


Рисунок 5.21 – Зависимости напряжения ( $\sigma$ ) от деформации ( $\epsilon$ ) для эластомера СКИ-3 при концентрации частиц сажи: 1- 0 масс. %; 2 – 0,1 масс. %; 3 – 0,27 масс. %; 4 – 0,73 масс. %; 5 – 1,99 масс. %; 6 – 5,37 масс. %

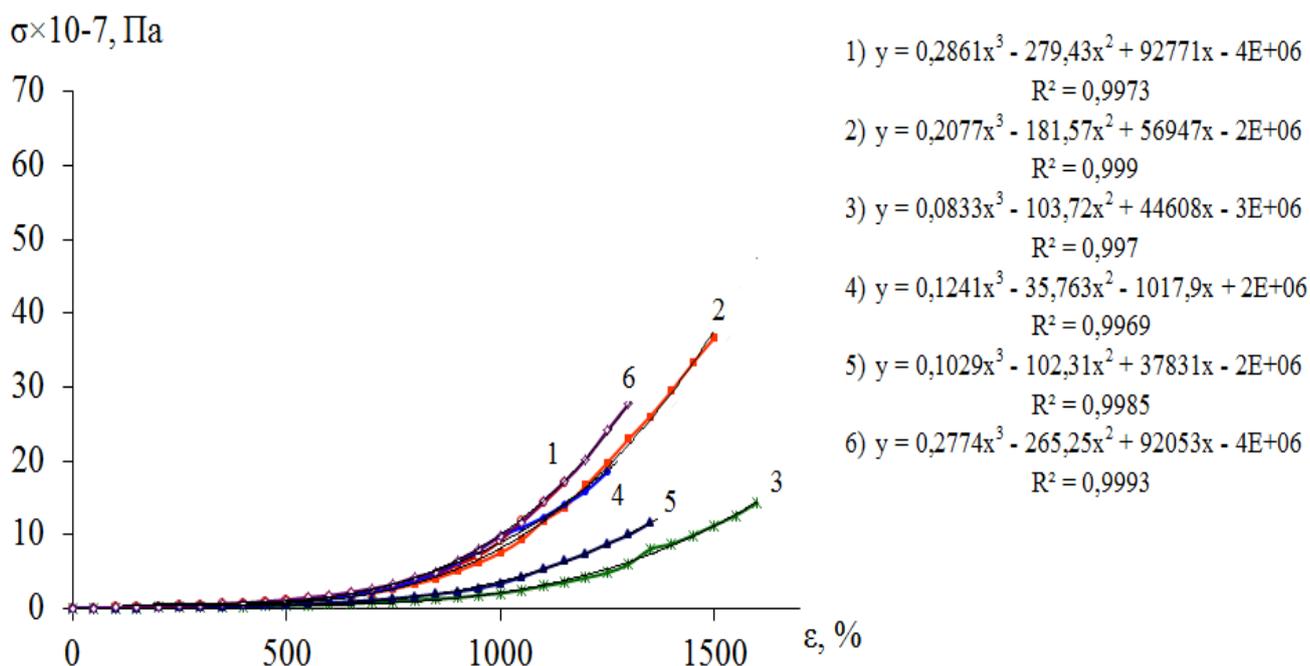


Рисунок 5.22 – Зависимости напряжения ( $\sigma$ ) от деформации ( $\varepsilon$ ) для эластомера СКИ-3 при концентрации частиц алюминия: 1- 0 масс. %; 2 – 0,1 масс. %; 3 – 0,27 масс. %; 4 – 0,73 масс. %; 5 – 1,99 масс. %; 6 – 5,37 масс. %

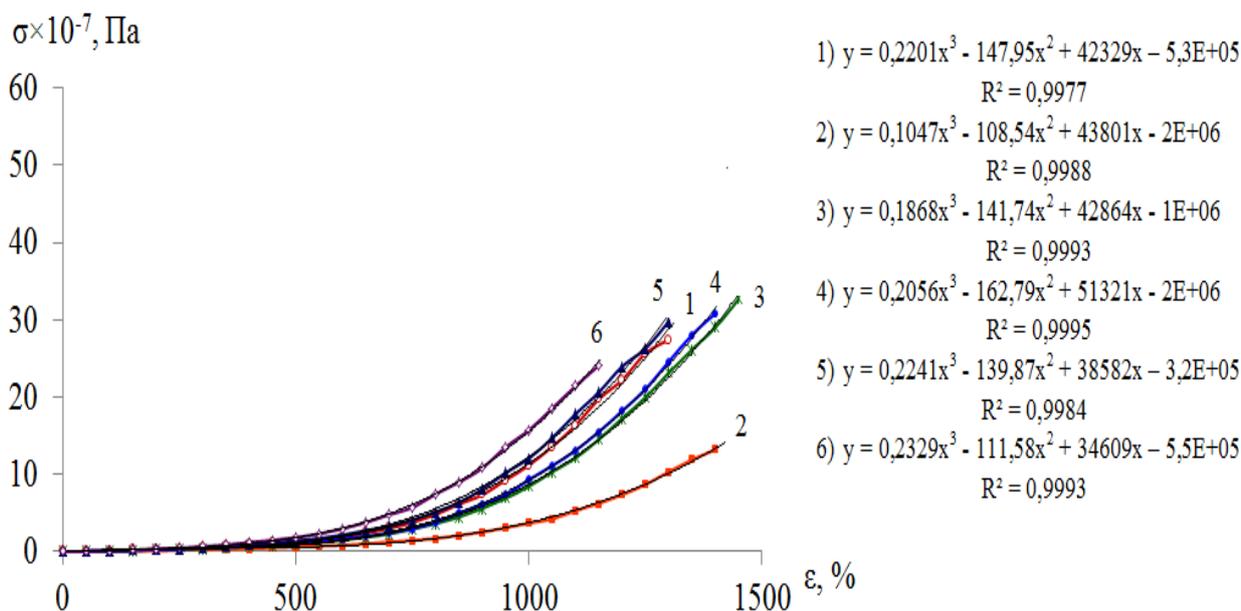


Рисунок 5.23 – Зависимости напряжения ( $\sigma$ ) от деформации ( $\varepsilon$ ) для смеси 95 масс. % СКИ-3 + 5 масс. % ПЭНП при концентрации частиц сажи: 1- 0 масс. %; 2 – 0,1 масс. %; 3 – 0,27 масс. %; 4 – 0,73 масс. %; 5 – 1,99 масс. %; 6 – 5,37 масс. %

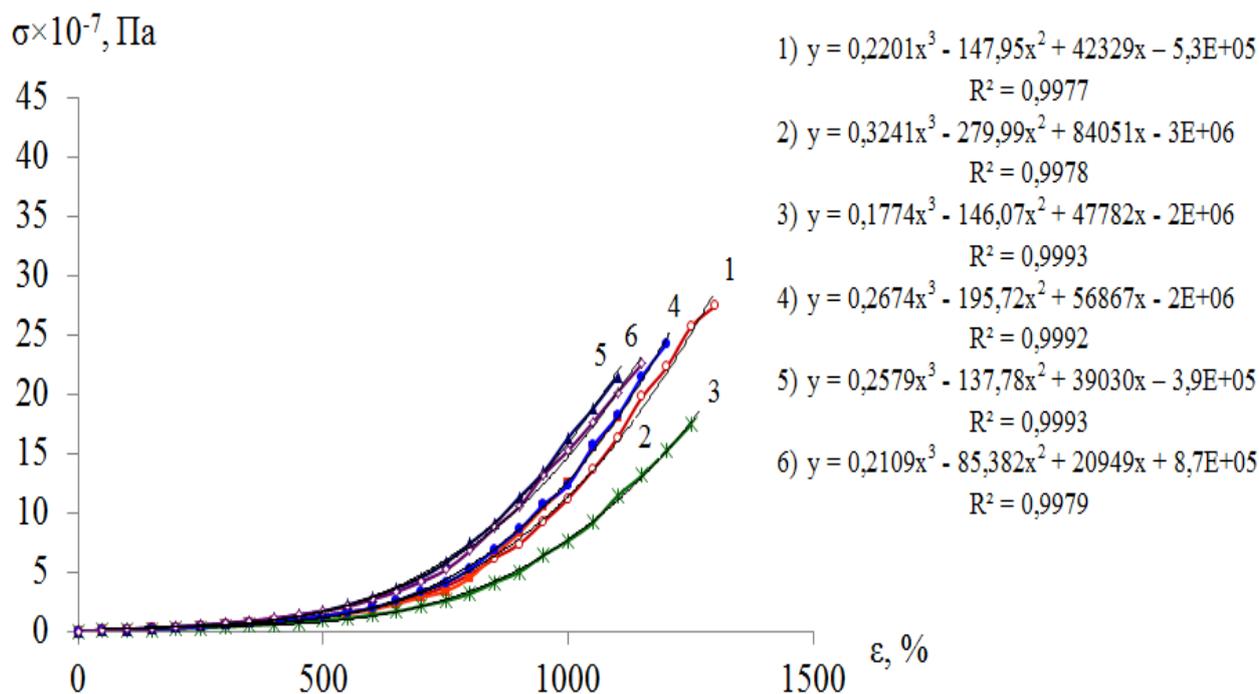


Рисунок 5.24 – Зависимости напряжения ( $\sigma$ ) от деформации ( $\varepsilon$ ) для смеси 95 масс. % СКИ-3 + 5 масс. % ПЭНП при концентрации частиц алюминия: 1- 0 масс. %; 2 – 0,1 масс. %; 3 – 0,27 масс. %; 4 – 0,73 масс. %; 5 – 1,99 масс. %; 6 – 5,37 масс. %

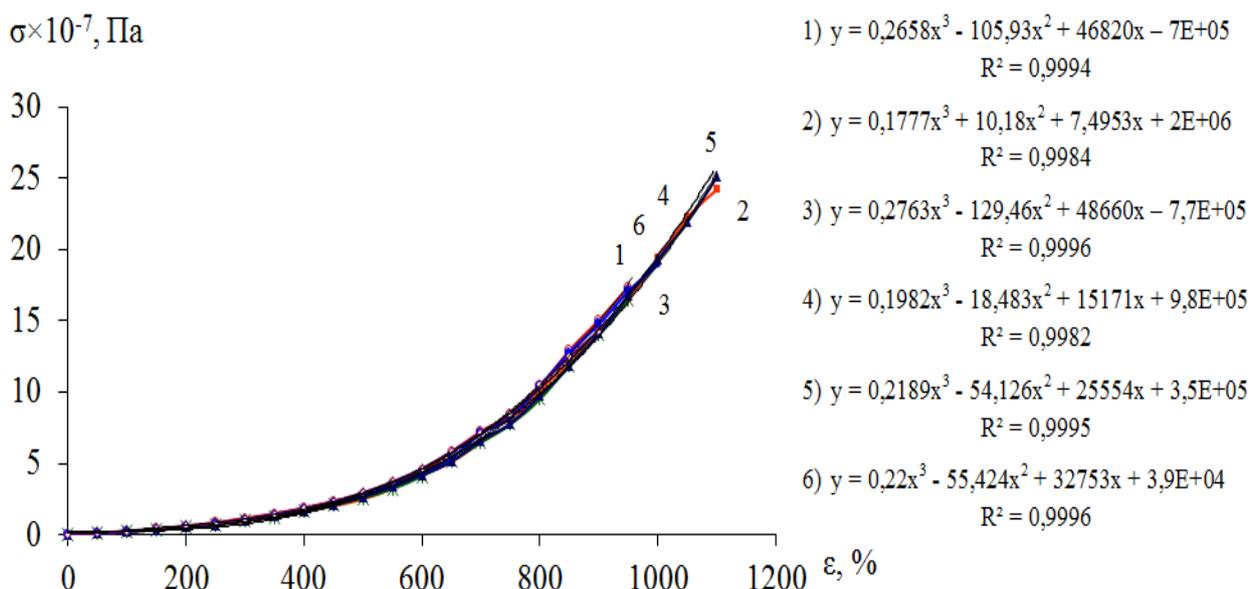


Рисунок 5.25 – Зависимости напряжения ( $\sigma$ ) от деформации ( $\varepsilon$ ) для смеси 80 масс. % СКИ-3 + 20 масс. % ПЭНП при концентрации частиц сажи: 1- 0 масс. %; 2 – 0,1 масс. %; 3 – 0,27 масс. %; 4 – 0,73 масс. %; 5 – 1,99 масс. %; 6 – 5,37 масс. %

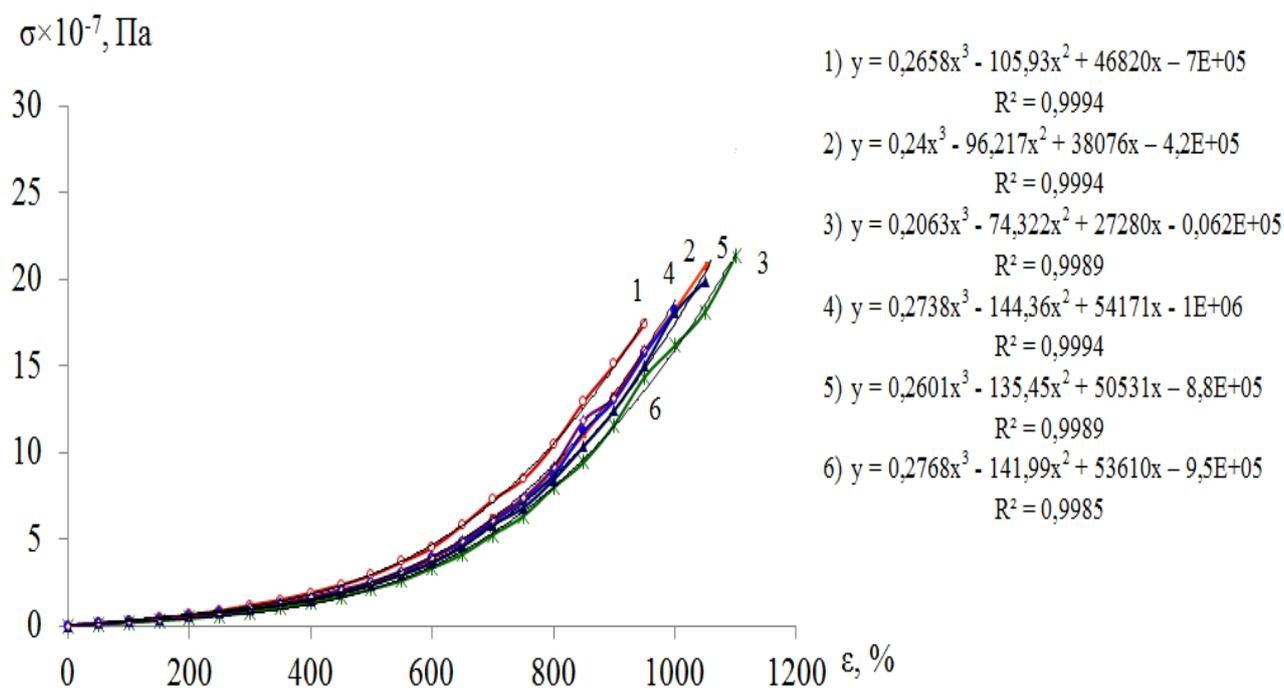


Рисунок 5.26 – Зависимости напряжения ( $\sigma$ ) от деформации ( $\varepsilon$ ) для смеси 80 масс. % СКИ-3 + 20 масс. % ПЭНП при концентрации частиц алюминия: 1 - 0 масс. %; 2 – 0,1 масс. %; 3 – 0,27 масс. %; 4 – 0,73 масс. %; 5 – 1,99 масс. %; 6 – 5,37 масс. %

Проинтегрировав по формуле Ньютона – Лейбница полученные зависимости  $\sigma(\varepsilon)$  от 0 до  $\varepsilon_p$ , находили удельную работу деформации  $A_p$  до разрушения:

$$A_p = \int_0^{\varepsilon_p} \sigma(\varepsilon) d\varepsilon. \quad (5.2)$$

Удельная работа разрушения величина, соответствующая площади диаграммы растяжения в координатах  $\sigma$ – $\varepsilon$  и, характеризующая способность материала сопротивляться действию ударных нагрузок [177]. Другими словами, поглощение механической энергии внешних сил за счет пластической деформации показывает вязкость – энергетическая характеристика материала, выражающаяся в единицах работы. Она зависит от химического состава материала, термической обработки условий работы материала (скорости нагружения, температуры, наличия концентраторов напряжения).

Удельная работа разрушения, обладающая наиболее высокой чувствительностью к структурным изменениям [178], меняется не пропорционально концентрации компонентов, а проходит через экстремумы рисунки 5.27 – 5.29. Следовательно, различное соотношение компонентов по-разному влияет на структуру смеси.

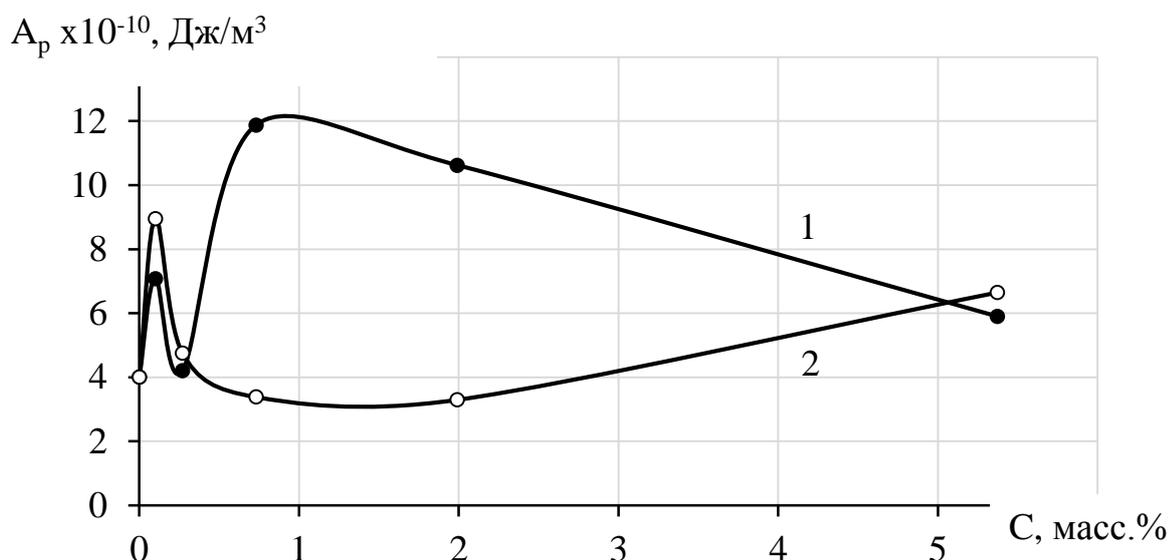


Рисунок 5.27 – Удельная работа разрушения ( $A_p$ ) для эластомера СКИ-3 в зависимости от концентрации частиц: 1 – сажи, 2 – алюминия

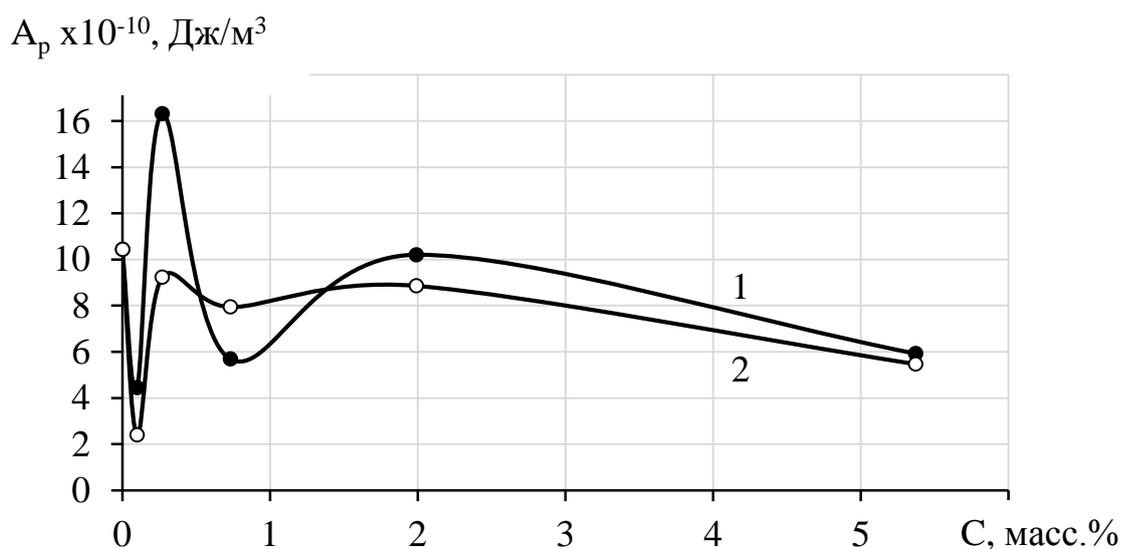


Рисунок 5.28 – Удельная работа разрушения ( $A_p$ ) для смеси 95 масс. % СКИ-3 + 5 масс. % ПЭНП в зависимости от концентрации частиц: 1 – сажи, 2 – алюминия

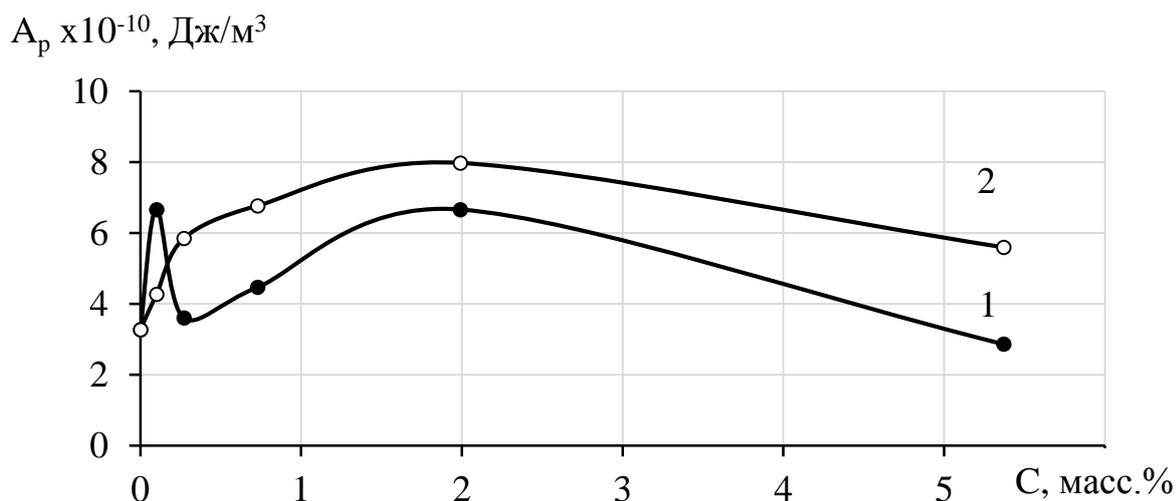


Рисунок 5.29 – Удельная работа разрушения ( $A_p$ ) для смеси 80 масс. % СКИ-3 + 20 масс. % ПЭНП в зависимости от концентрации частиц: 1 – сажи, 2 – алюминия

### Выводы к главе 5

Деформационно-прочностные зависимости для всех композитов на основе изопренового эластомера и полиэтилена имеют перегиб в интервале деформаций от 500% до 700 %, связанный с ориентационной кристаллизацией СКИ-3. На релаксационных кривых также обнаруживаются перегибы в разные промежутки времени при различных концентрациях компонентов, подтверждающие наличие кристаллических областей. В частности, для СКИ-3 наполненном 0,1 масс. % алюминия «ступенька» на релаксационной кривой наблюдается уже после 40 мин., что связано с началом ориентационной кристаллизации эластомера.

Для зависимостей «напряжение-деформация» были рассчитаны полиномы, интегрируя которые от начала деформации до точки разрыва, находилась удельная работа разрушения, обладающая высокой чувствительностью к структурным изменениям. В области малых добавок алюминия и сажи (до 2 масс. %) работа разрушения проходит через экстремумы.

Усиление композитов наночастицами зависит не только от природы и концентрации частиц, но и от полимерной матрицы, т.е. усиливающее действие наполнителей на изопреновый эластомер отличается от действия на композит СКИ-3/ПЭНП. Поверхностно активные наночастицы сажи и инертные частицы алюминия характеризуются своей спецификой, связанной с межфазным взаимодействием на границе частица-полимер, которая оказывает влияние на механические свойства композитов.

## ВЫВОДЫ

1. Малые добавки наноразмерных частиц до 5 масс. % оказывают существенное влияние на структуру и свойства композитов кристаллизующихся полимеров.
2. По данным дифференциальной сканирующей калориметрии впервые установлено, что частицы алюминия проявляют нуклеирующее действие на изопреновый эластомер и повышают степень кристалличности полимерных композитов.
3. Обнаружено изменение пика плавления на термограммах СКИ-3 подвергнутого одноосной деформации, связанное с ориентационной кристаллизацией эластомера, в результате чего наблюдается значительное повышение прочности при деформациях выше 500 %.
4. С помощью сканирующего электронного микроскопа обнаружено, что частицы алюминия распределяются по межфазной границе.
5. Повышение разрывного напряжения СКИ-3 в два раза при добавлении 0,1 масс. % алюминия связано с увеличением степени кристалличности композита.
6. Рассчитаны коэффициенты усиления композитов СКИ-3/ПЭНП наночастицами сажи и алюминия. Показано, что активные частицы сажи имеют больший коэффициент усиления эластомера нежели алюминий.
7. Показано, при малых содержаниях в композите наночастиц Al и сажи наблюдаются существенные изменения – экстремумы, на кривых зависимости  $\varepsilon' = \varepsilon'(C)$ ,  $\rho_v = \rho_v(C)$ , не укладывающиеся в рамках модели максвелл-вигнеровской поляризации
8. Результаты исследования дают возможность предложить оптимальные концентрации наночастиц для получения композитов на основе кристаллизующихся полимеров с улучшенными механическими характеристиками.

## Литература

1. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология / под ред. А.А. Берлина. – СПб.: Профессия, 2008. – 557 с.
2. Трофимов, Н.Н. Основы создания полимерных композитов / Н.Н. Трофимов, М.З. Канович. – М.: Наука. – 1999. – 539 с.
3. Михайлин, Ю.А. Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы / Ю.А. Михайлин. – СПб: Профессия, 2006. – 490с.
4. Функциональные наполнители для пластмасс. / под ред. М. Ксантоса. Пер. с англ. Кулезнева В.Н. – СПб: Научные основы и технологии, 2010. – 462 с.
5. Липатов, Ю.С. Физическая химия наполненных полимеров / Ю.С. Липатов. – М.: Химия, 1977. – 304 с.
6. Наполнители для полимерных композиционных материалов: справочное пособие/ пер. с англ. под ред. Л.Г. Бабаевского. – М.: Химия, 1986. – 726 с.
7. Перепелкин, К.Е. Армирующие волокна и волокнистые полимерные композиты / К.Е. Перепелкин. – СПб: Научные основы и технологии, 2009. – 379 с.
8. Армирующие химические волокна для композиционных материалов / под ред. акад. И.Г. Кудрявцева. – М.: Химия, 1992. – 362 с.
9. Моностырская М.С., Швецова Т.П. Технология полимерных пленочных материалов и искусственных кож. - М.: Легкая индустрия, 1974. – 424 с.
10. Браутман, Л. Композиционные материалы. Том. 6: Поверхности раздела в полимерных композитах / Л. Браутман, Р. Крок / под ред. Э. Плюдемана. Пер. с англ. Под ред. Г.М. Гуняева. – М.: Мир, 1978. – 294 с.
11. Тхакахов, Р.Б. Процессы разрушения и релаксации саженасыщенных смесей на основе ПВХ и СКН-26 / Р.Б. Тхакахов, Л.В. Барагунова, Я.Ф.М. Аль Хауляни // Доклады Адыгской (Черкесской) Международной академии наук. – 2013. – Т.15. – №1. – С. 77-82.
12. Тхакахов, Р.Б. Упрочнение смесей полярных полимеров малыми добавками сажи и релаксационные свойства смесей / Р.Б. Тхакахов, А.Г. Пшихачев, Л.В.

- Барагунова, Я.Ф.М. Аль Хауляни // Высокомолекулярные соединения. 2014. – Серия А. – Т 56. – №3. – С. 333-339.
13. I. I. Ostromislensky (to Naugatuck Chem.), US Pat. 1, 613, 673 (11.01.1927).
14. Бакнелл, К.Б. Ударопрочные пластики / К.Б. Бакнелл / пер. с англ. С.Г. Куличихина, Ю.Н. Панова. Под ред. И.С. Лишанского. – Л.: Химия, 1981. – 328 с.
15. Кулезнев, В.Н. Смеси и сплавы полимеров / В.Н. Кулезнев. – СПб: Научные основы и технологии. – 2013. – 216 с.
16. Краснов, К.В. Модификация полиэтилена высокой плотности для производства экструзионных изделий / К.В. Краснов, Н.Ш. Мамаджанов, А.Э. Казанчян, Н.М. Чалая, В.С. Осипчик // Успехи в химии и химической технологии. – 2009. – Т.23. – №5 (98). – С. 47-51.
17. Мультановская, Н.А. Влияние технологических параметров получения на структуру композитов из эластомеров и термопластов / Н.А. Мультановская, Л.М. Гуревич // Известия Волгоградского государственного технического университета. – 2013. – Т. 7. – № 6 (109). – С. 112–115.
18. Тхакахов, Р.Б. Исследование влияния концентрации, режима приготовления и величины взаимодействия молекул на структуру композиций поливинилхлорида с бутадиен-акрилонитрильными эластомерами / Р.Б. Тхакахов, М.М. Бегретов, Э.Р. Тхакахов, А.А. Завода, Е.М. Жазаева, Б.С. Карамурзов // Пластические массы. – 2005. – № 10. – С. 7–9.
19. Тхакахов, Р.Б. Исследование молекулярной подвижности и прочностных свойств полимерных композиций на основе поливинилхлорида и бутадиен-акрилонитрильных эластомеров: дис. ... канд. хим. наук: 01.04.19 / Тхакахов Руслан Баширович. – М., 1981. – 172 с.
20. Аль Хауляни, Я.Ф.М. Исследование концентрационной зависимости прочности в смесях ПВХ с СКН / Я.Ф.М. Аль Хауляни, А.Г. Пшихачев, А.А. Каширгов, Ж.М. Геккиева // Материалы V Всероссийской научно-практической конференции молодых ученых. Наука и устойчивое развитие. – Нальчик, 2011. – С. 4–7.

21. Вокаль, М.В. Растворимость и диффузия в смесях полимеров на основе поливинилхлорида: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.04 / Вокаль Мария Владимировна. – М., 2004. – 170 с.
22. Каширгов, А.А. Исследование динамических характеристик ПВХ и смеси ПВХ-СКН-40 / А.А. Каширгов, Ж.М. Геккиева, А.Г. Пшихачев, Т.С. Кумыков, Я.Ф.М. Аль Хауляни // Материалы V Всероссийской научно-практической конференции молодых ученых. Наука и устойчивое развитие. – Нальчик, 2011. – С. 40–43.
23. Влияние термической обработки на макроскопические характеристики смесей полимеров: дис. ... канд. физ.-мат. наук: 02.00.06 / Жазаева Елена Мустафаевна. – Нальчик., 2015. – 158 с.
24. Jha, A. Thermoplastic elastomeric blends of poly(ethylene terephthalate) and acrylate rubber: 1. influence of interaction on thermal, dynamic mechanical and tensile properties / A. Jha, A.K. Bhowmick // Polymer. – 1997. – V. 38. – № 17. – P. 4337–4344.
25. Пол, Д. Полимерные смеси. В 2-х томах. / Д. Пол, С. Бакнелл; пер. с англ. / под ред. В.Н. Кулезнева. – СПб.: Научные основы и технологии, 2009. – 1224 с.
26. Аблеев, Р.И. Тестирование новых термопластичных эластомерных компаудов для оболочки нефтекабелей / Р.И. Аблеев, А.И. Волошин, В.В. Рагулин // Нефтепромысловое дело. – 2011. – № 11. – С. 36–39.
27. Золотарева, В.В. Оценка физико-механических характеристик эпоксидных полимеров, наполненных дисперсными наполнителями / В.В. Золотарева, О.С. Попова // Фундаментальные и прикладные исследования кооперативного сектора экономики. – 2015. – № 3. – С. 135–142.
28. Патент. № 2381248, Российская Федерация. Покрытие для поверхности состава каучук–полиолефин / Густафссон П., Карлссон Р., Мартенссон Х.; заявитель и патентообладатель: ТАРКЕТ САС. – № 2007105140/042010, заявл. 12.07.2005.
29. Патент. № 2203912, Российская Федерация. Полимерная композиция для низа обуви / Шаламберидзе М.М., Полухина Л.М.; заявитель и

патентообладатель: Московский государственный университет дизайна и технологии № 2001126316/04, заявл. 28.09.2001

30. Патент. № 2296782, Российская Федерация. Резиновая смесь для герметизирующего слоя / Андриасян Ю. А., Бобров А. П., Москалев Ю. Г.; заявитель и патентообладатель: общество с ограниченной ответственностью "Поликров". – № 2006107139/04, заявл. 10.03.2006.

31. Михайлин, Ю.А. Полимерные нанокomпозиционные материалы / Ю.А. Михайлин // Полимерные материалы. – 2009. – № 7.– С. 10-13.

32. Суздаев, И.П. Нанотехнология. Физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов / И.П. Суздаев. – М.: Комкнига, 2006. – 395 с.

33. Петрова, Е.В. Физико-химические свойства наночастиц гидроксидов и оксидов алюминия, полученных электрохимическим способом / Е.В. Петрова, А.Ф. Дресвянников, М.А. Цыганова, А.М. Губайдуллина, В.В. Власов // Вестник Казанского технологического университета. – 2008. – №5. – С. 302-310.

34. Ершова, О.В. Изучение влияния состава неорганического наполнителя на физико-химические свойства полимерного композиционного материала / О.В. Ершова, Э.Р. Муллина, Л.В. Чупрова, О.А. Мишурина, Л.А. Бодьян // Фундаментальные исследования. – 2014. – № 12-3. – С. 487-491.

35. Заиков, Г.Е. Полимерные нанокomпозиты пониженной горючести на основе слоистых силикатов / Г.Е. Заиков, С.М. Ломакин // Конструкции из композиционных материалов. – 2005. – № 1. – С. 17-36.

36. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология / под ред. А.А. Берлина. – СПб: Профессия. – 2008. – 557 с.

37. Иванчев, С.С. Наноструктуры в полимерных системах / С.С. Иванчев, А.Н. Озерин // Высокомолекулярные соединения. – Серия Б. – 2006. – Т. 48. – № 8. – С. 1531–1544.

38. Тренисова, А.Л. Изучение влияния углеродных нанотрубок на динамические механические свойства эпоксидного полимера / А.Л. Тренисова,

И.В. Аношкин, И.Ю. Горбунова, М.Л. Кербер // Пластические массы. – № 11. – 2006. – С. 10–12.

39. Микитаев, А.К. Наноккомпозитные полимерные материалы на основе органоглин / А.К. Микитаев, А.А. Каладжян, О.Б. Леднев, М.А. Микитаев // Пластические массы. – № 12. – 2004. – С. 45–49.

40. Соломко В.П. Наполненные кристаллизующиеся полимеры / В.П. Соломко. – Киев: Наукова думка, 1980. – 264 с.

41. Технология полимерных материалов / под ред. В.К. Крыжановского. – СПб.: Профессия, 2008. – 533 с.

42. Мухин А.М. Дисперсно-наполненные композиционные материалы на основе поливинилхлорида с заданным комплексом технологических и эксплуатационных свойств. Дисс. ... 05.16.09 кандидата технических наук, Набережные Челны –2014.

43. Вольфсон, С.И. Влияние нанонаполнителей на свойства резин на основе изопренового и бутадиенового каучуков / С.И. Вольфсон, Д.А. Михайлова, Г.Д. Нуриева, Е.М. Готлиб, С.В. Наумов // Вестник Казанского технологического университета. – 2010. – № 9. – С. 903–905.

44. Конова, Е.М. Исследование влияния наноразмерных наполнителей на физико-механические свойства радиационных модификаций композитов на основе политетрафторэтилена / Е.М. Конова, С.А. Хатипов, В.М. Цвелев, С.В. Алексеев, Н.А. Маркачев // Вестник НПО им. С.А. Лавочкина. – 2011. – № 4. – С. 66-72.

45. Долматов, В.Ю. Композиционные материалы на основе эластомерных и полимерных матриц, наполненных наноалмазами детонационного синтеза / В.Ю. Долматов // Российские нанотехнологии. – 2007. – Т. 2. – № 7–8. – С. 19–37.

46. Адаменко, Н.А. Исследование влияния наполнителя на термомеханические свойства полиэфирэфиркетона / Н.А. Адаменко, А.В. Казуров, К.Ю. Зерщиков, Э.В. Седов // Известия Волгоградского государственного технического университета. – 2010. – Т. 4. – № 4 (64). – С. 52–54.

47. Кондратюк, А.А. Исследование влияния количества дисперсного наполнителя на механическую прочность композиционных полимеров / А.А. Кондратюк, А.А. Клопотов, О.Ю. Недосекова // в сборнике: Современные проблемы машиностроения. Сборник научных трудов VII Международной научно-технической конференции. под ред. А.Ю. Арляпова, А.Б. Кима. – Национальный исследовательский Томский политехнический университет. – Томск, 2013. – С. 99–103.
48. Петрова, П.Н. Перспективные полимерные наноккомпозиты для узлов трения различного назначения / П.Н. Петрова, А.А. Охлопкова // Новые материалы и технологии в машиностроении. – 2008. – № 8. – С. 68–71.
49. Lopez, L. The effect of particle size in alumina nanocomposites / Lopez L., Song V.M.K., Hahn H.T. // In: Proceedings of the 14<sup>th</sup> international conference on composite materials (ICCM-14). – San Diego, 2003. P. 138.
50. Кулезнев, В.Н. Смеси полимеров / В.Н. Кулезнев. – М.: Химия, 1980. – 304 с.
51. Галиханов, М.Ф. Усиление смеси полимеров порошкообразным наполнителем / М.Ф. Галиханов, А.Е. Заикин // Пластические массы. – 1999. – №3. – С. 9–11.
52. Савельев, А.В. Влияние наполнителей на адгезионную прочность несовместимых полимеров / А.В. Савельев, В.Г. Внукова // Каучук и резина. – 1986. – №9. – С. 31.
53. Ребиндер, П.А. Физико-химическая механика дисперсных структур / П.А. Ребиндер. – М.: Наука, 1966. – 400 с.
54. Monte, S.J. Kenrich Petrochemicals. Titanates and zirconates in thermoplastic and elastomer compounds // Rubber World. – 2012. – P. 40-45.
55. Титорский, И.А. Межфазные явления в полимерных композитах / И.А. Титорский, М.Д. Скловский. – М.: ЦНИИТЭ нефтехим, 1994. – 100 с.
56. Патент № 2477294. Российская Федерация, МПК C08L9/02. Полимерная композиция / Тхакахов Э.Р., Тхакахов Р.Б., Губжев Т.А., Жазаева Е.М., Карамурзов Б.С.; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВПО КБГУ им.

Х.М. Бербекова (RU). – №2011117951/05(026541), заявл. 04.05.2011; – опубл. 10.03.2013.

57. Патент № 2477297. Российская Федерация. Полимерная композиция / Тхакахов Р.Б., Кумыков Т.С., Кармов М.А., Карамурзов Б.С.; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВПО КБГУ им. Х.М. Бербекова (RU). – №2011118790/05(027782), заявл. 10.05.2011; – опубл. 10.03.2013.

58. Кац, Г.С. Наполнители для полимерных композиционных материалов / под ред. Г.С. Каца и Д.В. Милевски. – М.: Химия, 1981. – 708 с.

59. Хакимуллин, Ю.Н. Влияние наноразмерных гидроксида и оксида алюминия на свойства тиоколовых герметиков / Ю.Н. Хакимуллин, А.И. Куркин, Е.В. Петрова, А.Ф. Дресвянников // Вестник Казанского технологического университета. – 2009. – № 6. – С. 221–223.

60. Темнов, Д. Э. Влияние дисперсного наполнителя на основе алюминия на электретные свойства полипропилена / Д. Э. Темнов, Е. Е. Фомичева // Известия Российского государственного педагогического университета им. А.И. Герцена. – 2009. – № 95. – С. 32–39.

61. Патент № 2476459. Российская Федерация. Резиновая смесь / Пшихачев А.Г., Жазаева Е.М., Каширгов А.А., Тхакахов Р.Б.; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВПО КБГУ им. Х.М. Бербекова (RU). – №2011118792/05(027784), заявл. 10.05.2011. – опубл. 27.02.2013.

62. Wu, G. Dynamic rheological properties for HDPE/CB composite melts / G. Wu, Y. Song, Q. Zheng, M. Du, Zhang // P. J. Appl. Polym. Sci. – 2003. – V. 88. – N 9. – P. 2160–2167.

63. Марков, В.А. Влияние кристаллизации полимеров на электрическое сопротивление их композиций с техническим углеродом / В.А. Марков, Л.Б. Кандырин, А.В. Марков, М.С. Городницкий // Конструкции из композиционных материалов. – 2013. – № 3 (131). – С. 35–40.

64. Dong, X. Gaofenzi cailiao kexue yu gongcheng / X. Dong, R. Fu, M. Zhang, M. Rong // Polym. Mater. Sci. Technol. Eng. – 2004. – 20. – N 2. – P. 14–18.

65. Zhang, W. Carbon based conductive polymer composites / W. Zhang, A.A. Dehghani-Sanij, R.S. Blackburn. // *J. Mater. Sci.* – 2007. – V. 42. – P. 3408–3418.
66. Xiao, A.Y. Conductive ink for through hole application / A.Y. Xiao, Q.K. Tong, A.C. Savoca, H. Van Oosten // *IEEE Trans. Compon. Pack. Technol.* – 2001. – V. 24. – P. 445–449.
67. Flandin, L. Electrically conductive polymer nanocomposites as deformation sensors / L. Flandin, Y. Brechet, J. Cavaille // *Compos. Sci. Technol.* – 2001. – V. 61 – P. 895–901.
68. Donnet, J.-B., Bansal R.C., Wang M.-J. Carbon Black. – Science and Technology 2nd Ed. / J.-B. Donnet, R.C. Bansal, M.-J. Wang. – New York: Marcel Dekker, 1993. – 461 p.
69. Norman, R. H. Conductive rubbers and plastics / R. H. Norman. – Amsterdam: Elsevier Publishing Company Limited, 1970. – 277 p.
70. Липатов, Ю.С. Влияние распределения сажи на электропроводность смесей полимеров / Ю.С. Липатов, Е.П. Мамуня, Н.А. Гладырева, Е.В. Лебедев // *Высокомолекулярные соединения.* – 1983. – Серия А. – Т. 25. – №7. – С. 1483–1489.
71. Yin, C.-L. Effect of compounding procedure on morphology and crystallization behavior of isotactic polypropylene/high-density polyethylene/carbon black ternary composites / C.-L. Yin, Z.-Y. Liu, Y.-J. Gao, M.-B. Yang // *Polym. Adv. Technol.* – 2012. – V. 23. – P. 1112–1120.
72. Mamunya, Ye. P. Morphology and Percolation Conductivity of Polymer Blends Containing Carbon Black / Ye. P. Mamunya // *J. Macromol. Sci.-Phys.* – 1999. – V. B38 (5&6). – P. 615–622.
73. Sumita, M. Dispersion of fillers and the electrical conductivity of polymer blends filled with carbon black / M. Sumita, K. Sakata, S. Asai, K. Miyasaka, H. Nakagawa // *Polym. Bull.* – 1991. – V. 25. – P. 265–271.
74. Zhang, T. Effect of entropy penalty on selective distribution of aluminum borate whiskers in isotactic polypropylene (iPP)/syndiotactic polypropylene (sPP) blends /

T. Zhang, X.X. Zou, S.J. Zhang, W. Yang, M.B. Yang // *Polymer*. – 2009. – V. 50. – P. 3047–3054.

75. Заикин, А.Е. О распределении технического углерода в смесях полиэтилена с сополимерами этилена с винилацетатом / А.Е. Заикин, В.А. Нигматулин, В.П. Ахриеев // *Высокомолекулярные соединения. – Серия Б.* – 1995. – Т. 37. – № 11. – С.1920–1924.

76. Каргин, В. А. К вопросу об искусственных зародышах кристаллизации для кристаллизующихся полимеров / В.А. Каргин, Т.И. Соколова, И.И. Курбанова // *ДАН СССР*. 1965. – Т. 162. – С. 1092–1094.

77. Каргин, В. А. Влияние искусственных зародышей на режим кристаллизации и механические свойства кристаллического полипропилена / В.А. Каргин, Т.И. Соколова, И.И. Курбанова // *Высокомолекулярные соединения.* – 1965. – Т. 7. – С. 2108-2111.

78. Каргин, В.А. Структурная модификация поверхности кристаллических полимеров / В.А. Каргин, Т.И. Соколова, Т.К. Шапошникова // *Докл. АН СССР.* –1968. – Т. 180. – №4. – С.901–904.

79. Каргин, В.А. О зародышевом механизме действия твердых частиц в кристаллизующихся полимерах / В.А. Каргин, Т.И. Соколова, Т.К. Шапошникова // *Высокомолекулярные соединения.* – 1965. – Т. 7. – № 3. – С. 385–388.

80. Beck H., Ledbetter H., *J. Appl. Polymer Sci.*, 1965, v. 9, p. 2131-2142.

81. Beck H., *J. Appl. Polymer Sci.*, 1967, v. 11, p. 673-685.

82. Годовский Ю. К. Канд. дис. М., НИФХИ им. Л. Я. Карпова, 1966.

83. Benetti, E. Morphological and structural characterization of polypropylene based nanocomposites / E. Benetti, V. Causin, C. Marega, A. Marigo, G. Ferraro, M. Consalvi, F. Fantinel // *Polymer.* - 2005. - Vol. 46. - P. 8275 – 8285.

84. Binsbergen, F.L. Heterogeneous nucleation in the crystallization of polyolefins: Part 1. Chemical and physical nature of nucleating agents / F.L. Binsbergen // *Polimer*. 1970. V.11. № 5. P. 253-267

85. Вольфсон С.И., Идиятуллина Г.Х., Сабиров Р.К., Охотина Н.А.,

Нигматуллина А.И. Наноккомпозиты на основе полибутена-1 // Вестник Казанского технологического университета. 2009. № 6. С. 160-167.

86. Azzurri, F. Polymorphism of isotactic polybutene-1 as revealed by microindentation hardness. Part II: Correlations to microstructure / F. Azzurri [et al.] // Polymer.- 2003. -Vol. 44. - P. 1641 – 1645.

87. Wanjale, S. Poly(1-butene)/clay nanocomposites:A crystallization study / S. Wanjale, J. Jog // Journal of Macromolecular Science. Physics. - 2003. - Vol. B42. - P. 1141 – 1152.

88. Marigo, A. Phase transition in isotactic poly-1-butene: wide- and small-angle X-ray scattering measurements / A. Marigo [et al.] // European Polymer Journal.- 2000.- Vol. 36. - P. 131 – 136.

89. Шостак Т.С., Будащ Ю.А., Пахаренко В.В., Сташкевич И.А., Федорив У.В., Пахаренко В.А. Композиции на основе полиэтилена, наполненные алюмосиликатом. Пластические массы. 2011. № 4. С. 39-43.

90. Дубникова, И.Л. Влияние природы наполнителя на кристаллизацию и механические свойства наполненного полипропилена / И.Л. Дубникова, Н.Ф. Кедрина, А.Б. Соловьева, В.А. Тимофеева, Н.Н. Рожкова, Н.А. Ерина, Т.С. Захрина // Высокомолекулярные соединения, Серия А, 2003, Т. 45. №3. С. 468-475.

91. Манделькern Л. Кристаллизация полимеров. М.: Химия, 1966. 336 с.

92. Структура и свойства поверхностных слоев полимеров. Сборник статей. Киев, «Наукова думка», 1972. 296 с.

93. Бухина М. Ф. Кристаллизация каучуков и резин. М.: Химия, 1973. 240 с.

94. Макромолекулы на границе раздела фаз. Сборник статей. Киев, «Наукова думка», 1971.

95. Каргин В. А., Соголова Т. И, Высокомол. соед., 1960, т. 2, с. 1093.

96. Керча Ю. Ю., Войцеховский Р. В., Высокомол. соед., 1966, т. 8, с. 415418.

97. Соломко В. П., Молокеедова Т. А., Усков И.А. Влияние наполнителей на надмолекулярную структуру и свойства кристаллизующихся полимеров // Высокомолекулярные соед. -1966. А 8. - № 2. - С. 288-293.

98. Гуль, В.Е. Об увеличении прочности металлонаполненных электропроводных полимерных пленок под влиянием статического магнитного поля / В.Е. Гуль, Н.Н. Туркова, М.Г. Голубева // Доклады АН СССР. – 1971. – Т. 199. – № 1. – С. 135–137.
99. Гефле, О.С. Влияние модифицирующей добавки нанопорошка никеля на основные электрофизические характеристики поливинилиденфторида / О.С. Гефле, С.М. Лебедев, С.Н. Ткаченко // Вестник Научного центра по безопасности работ в угольной промышленности. – 2007. – № 1. – С. 47–53.
100. Пилименко С.С., Соломко В. П. Влияние термообработки, наполнения и пластификации на распределение сферолитов по размерам и физико-механические свойства кристаллизующихся полимеров. // Высокомолекулярные соед. -1971.- А 13. -№ 4. С. 859-863.
101. Соломко В. П. О явлении межструктурного наполнения и его влиянии на свойства полимеров // Механика полимеров. -1976. -№ 1. Краткие сообщения. С. 162-165.
102. Mucha, M. Crystallization of isotactic polypropylene containing carbon black as a filler / M. Mucha, J.Marszalek, A. Fidrych // Polymer. – 2000. – V. 41. – P. 4137–4142.
103. Морозов И.А., Солодько В.Н. Исследование областей трещин каучуковых вулканизатов методами атомно-силовой микроскопии. Вестник Пермского университета. Серия: Физика. 2012. № 4 (22). С. 149-156.
104. Gehman S.D. Network Chain distribution and strength of vulcanizates. Rubber Chemistry and Technology, 1969, v.42, N 2, p.659-665.
105. Gehman S. D. Dynamic properties of Rubber / S. D. Gehman, D. E. Woodford and R. B. Stambaugh // Industrial and Engineering Chemistry. 1941. -Vol. 33.-P. 1032-1048.
106. Morris R.E., Hollister J.W., Mallard P.A. Rubb. Chem. Technol., 19, 151. 1946.
107. Бухина М.Ф. Влияние деформации на процесс кристаллизации каучуков и резин при низких температурах. Высокомол. соед., 1963, А5, II, с.1725-1727.

108. Бухина М.Ф., Карандашов Б.П. Влияние напряжения на температуру плавления эластомеров // Высокомолек. соед. Б. —1972. -Т. 14. — № 3. С. 175-178.
109. Gent A.N. Crystallization in stretched polymer networks. I. Trans-polychloroprene // J. Polymer Science. Part A. -1965.-V.3.-№ 1 1.-P. 3787-3801.
110. Gent A.N. Crystallization in stretched polymer networks. I. Trans-polyisoprene // J. Polymer Science. Part A. -1966. V. 4. -№ 2. - P. 447-467.
111. Бартенев Г.М., Воеводская М.В. Упрощенный метод расчета теплового линейного расширения резин // Каучук и резина. 1966. - № 3. - С.25-26.
112. Бартенев Г.М., Воеводская М.В. Влияние наполнителей на механические свойства резин в твердом состоянии. Каучук и резина, 1964, № 12, с.14-17.
113. Бартенев Г.М., Вишницкая Л.А. Влияние дисперсных наполнителей на релаксационные свойства резин. Коллоидный журнал, 1956, т.18, вып.2, с.135-144.
114. Бартенев Г.М., Вишницкая Л.А. Сравнение различных уравнений деформации сеточных полимеров с опытом. Высокомолекулярные соединения, 1962, т.4, № 9, с.1324-1332.
115. Oth I.F., Flory P J. Thermodynamics of shrinkage of fibrous (racked) rubber // J. Amer. Chem. Soc.- 1958. -V. 80.-№6.- P. 1297-1304.
116. Flory P.I. Thermodynamics of Crystallization in High Polymers. I. Crystallization Induced by stretching. I. Ohem. Phys., 1974, v.15, p.397-405.
117. Roe, R.J. Application of irreversible thermodynamics to the kinetics of polymer crystallization from seeded nuclei / R.J. Roe, W.R. Krigbaum // Polymer. 1965. № 6, P. 231-236.
118. Gent A.N. Crystallization and relaxation of stress in stretched natural vulcanizates // Trans. Faraday Soc.-1974.-V. 50.-P. 521-528.
119. Kim H., Mandelkern L. Crystallization kinetics of stretched natural rubber // J. Polymer Science. Part A-2.-1968.-V. 6.-№ 1.-P. 181-196.
120. Andrews E.H. Crystalline morphology in thin films of natural rubber // Proc. Roy. Soc. Lond. -1964. -V. A277. P. 562-569.

121. Owen P.I., Singk A. Microkinetics of lamellar crystallization in a long chain polymer//Proc. Roy. Soc. Lond. 1971.-V. A324.-№ 1566.-P.79-86.
122. Кабанов, В.А. Энциклопедия полимеров / В.А. Кабанов, М.С. Акутин. – М.: Советская энциклопедия, 1977. – № 3. – С. 1150.
123. Синтетический каучук, под ред. И. В. Гармонова, 2 изд., Л., 1983, с. 366
124. Поляков А.В. Полиэтилен высокого давления. Научно-технические основы промышленного синтеза / А.В. Поляков, Ф.И. Дунтов, А.Э. Софиев, Ю.Н. Кондратьев и др. Л.: Химия, 1988. - 200 с.
- 125.Кулезнев В.Н., Гусев В.К. Основы технологии переработки пластмасс. – М.: Химия, 2004. – 600 с.
- 126.Гончаров А. І., Серета І.П. Хімічна технологія. Ч.2. — Київ: Вища шк., 1980р. — 280с. (укр.)
- 127.Сутягин, В.М. Физико-химические методы исследования полимеров: учебное пособие / В.М. Сутягин, А.А. Ляпков. – Томск: ИТПУ, 2008. – 130 с.
- 128.Тарутина, Л.И. Спектральный анализ полимеров / Л.И. Тарутина, Ф.О. Позднякова. – Л.: Химия, 1986. – 534 с.
- 129.Смит, А.А. Прикладная ИК-спектроскопия / А.А. Смит. – М.: Мир, 1982. – 328 с.
- 130.Аверко-Антонович, И.Ю. Методы исследования структуры и свойств полимеров: учебное пособие / И.Ю. Аверко-Антонович, Р.Т. Бикмуллин. – Казань: КГТУ, 2002. – 604 с.
131. Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии под. Ред. Проф. Ю.Г. Фролова и доц. А.С, Гродского. М.: Химия, 1986. – 216 с.
132. Адамсон А. Физическая химия поверхностей. Перевод с англ. И.Г. Абидора, под ред. З.М. Зорина, В.М. Муллера. М.: Мир, 1979. – 568 с.
133. Пугачевич, П.П. Поверхностные явления в полимерах / П.П. Пугачевич, Э.М. Бегляров, И.А. Лавыгин. – М.: Химия, 1982. – 200 с.
134. Manas-Zloczower I., Nir A., Tadmor Z. /Depressive mixing in rubber and plastics.// Rubber Chem. Tech. 1984 V. 57. № 3. P. 583-619.

135. Qi Li, Fekete D.L., Manas-Zloczower I. Influence of aggregate structure and matrix infiltration on the dispersion behavior of carbon black agglomerates. *Rubber.Chem.Technol.*, 1995, v.68, N.5, p.836-841.
136. Функциональные наполнители для пластмасс. / Под ред. М. Ксантоса. Пер. с англ. Кулезнева В.Н. – СПб: Научные основы и технологии, 2010 – 462 с.
137. Hong, C.M., Kim, J., Jana, S.C., 2003 The effects of shear-induced migration of conductive fillers on conductivity of injection molded articles. *SPE ANTEC*, 61, 1625-1629.
138. Kardanow Ch.K., Tchakachow R.B., Selenew Ji.W. Untersuchungen des einflusses der thermomechanischen vorgeschichte auf das relaxationsverhalten von polimerkompositionen // *Plaste und kautschuk*. 1973. Bd.20. Nr. 8. S. 613-617.
139. Kardanow Ch.K., Tchakachow R.B., Selenew Ji.W. Untersuchungen des einflusses der thermomechanischen vorgeschichte auf struktur und rheologisches verhalten von polimerkompositionen // *Plaste und kautschuk*. 1973. Bd.20. Nr. 8. S. 618-620.
140. Зайкин А.Е., Жаринова Е.А., Бикмуллин Р.С., Особенности локализации технического углерода на границе раздела полимерных фаз// *Высокомолек. соед. А*. 2007 т. 49 № 3 с. 499-509.
141. Адамсон А. Физическая химия поверхности. М.: Мир, 1979.
142. Физические свойства эластомеров. Под ред. А.И. Марей. Л.: Химия, 1975. 136с.
143. Зеленев Ю.В., Бартенев Г.М. Релаксационные свойства смесей каучукоподобных полимеров в широком интервале температур . – *Высокомолек. соед.*, 1964, т.6, №6, с.1047 – 1053.
144. Смирнов Б.М. Физика фронтальных кластеров. М: Наука, 1991. 136 с.
145. Ландау Л.Д., Лившиц Е.М. Электродинамика сплошных сред. М.: Наука, 1982. С. 58.
146. Бартенев Г.М., Зуев Ю.С. Прочность и разрушение высокоэластичных материалов. – М: Химия, 1964, -387с.
147. Гуль В.Е. Структура и прочность полимеров. –М.: Химия, 1976. 327с.

148. Бартенев Г.М., Микитаев А.К., Тхакахов Р.Б. Взаимосвязь процессов разрушения и релаксации в смесях пластмасс с эластомерами // ДАН СССР. Т.2. 82. №6. – 1985. С. 1406-1410.
149. Тхакахов Р.Б. Морфология, процессы релаксации и разрушения смесей полимеров разных классов: дисс. докт. физ.-мат. наук: 02.00.06/ Тхакахов Руслан Баширович. – Нальчик, 2013. – 327с
150. Гуль В.Е., Коврига В.В., Вассершан А.М. Влияние надмолекулярных структур на прочность полипропилена. – докл. АН СССР, 1962, Т. 146, №3, с.656-658.
151. Гуль В.Е., Кулезнев В.Н. Структура и механические свойства полимеров. – М: Высшая школа, 1979,- 320с.
152. Гуль В.Е., Чернин И.М. Экспериментальное исследование распределения напряжений в процессе разрыва полимеров. – докл. АН СССР, 1958, Т.123, №4, с.713-715.
153. Регель В.Р., Слуцкер А.И., Томашевский Э.Е. Кинетическая природа прочности твердых тел. – М: Химия 1974. – 560 с.
154. Гуль В.Е. Специфические закономерности разрушения полимерных материалов. – Механика полимеров, 1968, №3, с.474-482.
155. Гуль В.Е., Коврига В.В., Еремина Е.Г. Исследование характеристик прочности полимеров при больших скоростях деформации. – Высокомолек. Соед., 1960, Т.2, №11, с. 1616-1619.
156. Гуль В.Е., Царский Л.Н., Вильниц С.А. Исследование процесса разрыва в области перехода от эластического к хрупкому состоянию. Коллоиды. Журн., 1958, Т.20, №3, с.318-325.
157. Гуль В.Е., Чернин И.М. О механизме перехода от вынужденно-эластического к высокоэластическому разрыву. Высокомолек. Соед., 1960, Т.2, №11, с.1613-1615.
158. Зеленев Ю.В., Молотков А.П., Лоев А.М. О взаимосвязи прочностных и релаксационных свойства полимеров, находящихся в высокоэластическом состоянии. - Механика полимеров, 1975, №5, с. 804-810.

159. Лоев А.М., Молотков А.П., Зеленев Ю.В., Зувев Ю.С. Сравнительное исследование температурной зависимости прочности и внутреннего трения вулканизатов из каучуков разного типа. – Каучук и резина, 1975, №8, с.28-31.
160. Толмачева М.Н. Исследование влияния температуры на прочность и разрушение наполненных систем на основе линейных аморфных полимеров. – Дис. ...канд. технич. наук. – М.:1970-165. с.
161. Толмачев М.Н., Расвский В.Г., Айвазов А.Б., Гуль В.Е. Связь усиливающего действия наполнителей с молекулярным движением в полимерах. Механика полимеров, 1972, №5, с.909-911.
162. Белозеров Н.В. Технология резины. М.: Химия, 1979. – 472 с.
163. Айвазов А.Б., Тхакахов Р.Б., Зеленев Ю.В. Молекулярная релаксация в смесях аморфных и частично-кристаллических полимеров//Plast und kautschuk. ГДР. 1979. №1.
164. Тхакахов Э.Р., Жазаева Е.М., Никифорова А.В., Тхакахов Р.Б., Карамурзов Б.С. Термическая предыстория, процессы релаксации и разрушения в бинарных смесях с кристаллизующимися полимерами. // Пластические массы. 2012. Т. 5. № 5-2012. С. 16-19.
165. Усиление эластомеров. Под ред. Дж. Крауса, пер. с англ. Под ред. К.А. Печковской. М.: Химия. 1968 484 с.
166. Жазаева Е.М., Аль Хауляни Я.Ф.М., Тхакахов Р.Б., Шомахов А.В. Морфология и прочность композитов на основе изопренового эластомера и полиэтилена, модифицированных наполнителями различной природы // Пластические массы. – 2015. – №3-4. – С. 35-38.
167. Бартенев, Г.М. Прочность и механизм разрушения полимеров. – М.: Химия, 1984. – 280 с.
168. Соколкин Ю.В., Ташкинов А.А. Механика деформирования и разрушения структурно-неоднородных тел. – М.: Наука, 1984. – 115 с.
169. Пыхтин А.А., Суриков П.В., Кандырин Л.Б., Кулезнев В.Н. Влияние ультрадисперсных наполнителей на свойства низкомолекулярных жидкостей и

композиций на основе эпоксидных олигомеров // Вестник МИТХТ, 2013, т.8, №4. С.113-118.

170. Баженов С.Л., Берлин А.А., Кульков А.А., Ошмян В.Г. Полимерные композиционные материалы. – Долгопрудный: Издательский Дом “Интеллект”, 2010. - 352 с.

171. Бартенев Г.М. Природа быстрой и медленной высокоэластической деформации эластомеров // Докл. АН СССР., -1979, Т.249, №6. С.1377-1380.

172. Тобольский А. Свойства и структура полимеров // Пер. с англ. Под ред. Г.Л.Слонимского, Г.М.Бартенева. М.: Химия, 1964. с.324.

173. Бартенев Г.М., Брюханов А.В. Упругое последствие в углеродистых сталях. Вопросы физики и механики твердых тел // М.: МГПИ им. В.П. Потемкина, Под ред. Г.М. Бартенева, 1960, с. 109-141.

174. Догадкин Б. А., Лукомская А. И. Труды 3-й Всесоюзной конференции по коллоидной химии. М., Госхимиздат, 1956. с. 363—370.

175. Догадкин Б. А., Печковская К. А. Труды 3-й Всесоюзной конференции по коллоидной химии. М., Госхимиздат, 1956, с. 371—378.

176. Физические свойства эластомеров. Под ред. А.И. Марей. Л.: Химия, 1975. 136 с.

177. Корнев, Ю.В. Исследование свойств эластомерных материалов, наполненных модифицированным техническим углеродом в сочетании со связующим агентом / Ю.В. Корнев, А.М. Буканов, О.Б. Юмашев, В.А. Жогин, Ю.А. Гамлицкий // Вестник МИТХТ. – 2009. – Т. 4. – № 2. – С. 19–23.

178. Главина, Т.А. О вязкости разрушения теплостойких эпоксидных полимерных матриц / Т.А. Главина, В.А. Лесничая, А.И. Ефремова, В.Р. Мурадян, Ю.Н. Смирнов // Физикохимия процессов переработки полимеров: тезисы докладов IV Всероссийской научной конференции. – Иваново, 2009. – С. 99–100.

## Приложение

Таблица 1 – Зависимость поверхностного содержания атомов углерода, кислорода, серы, алюминия (в процентах) от концентрации алюминия в СКИ-3 определенные методом рентгеноспектрографии

С, масс.% алюминия	Концентрация атомов на поверхности СКИ-3			
	C(C), %	C(O), %	C(S), %	C(Al), %
0	91,7	8	0,2	0
0,1	99,2	~0	0,2	0,5
0,27	94,3	~0	1	0,3
0,73	90,3	8,2	1,1	0,3
1,99	98,2	~0	1,1	0,7
	85,2	14	~0	0,8

Таблица 2 – Зависимость поверхностного содержания атомов углерода, кислорода, цинка, серы, алюминия (в процентах) от концентрации алюминия в СКИ-3, определенные методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии

С, масс.% алюминия	Концентрация атомов на поверхности СКИ-3				
	C(C), %	C(O), %	C(Zn), %	C (S), %	C(Al), %
0	77,43	12,81	1,02	1,49	0
0,1	78,64	12,54	1,09	1,53	0,5
0,27	79,67	11,34	1,17	1,71	0,3
0,73	80,93	11,24	1,13	1,59	0,3
1,99	76,21	13,65	1,14	1,64	0,7
5,37	78,79	13,11	1,1	1,46	0,8

Таблица 3 – Поверхностная плотность распределения частиц алюминия ( $N(Al)$ ) в эластомере СКИ-3

С, масс.% алюминия	$N(Al) \times 10^{-8}, m^{-2}$	$N(C) \times 10^{-10}, m^{-2}$	$N(O) \times 10^{-10}, m^{-2}$	$N(S) \times 10^{-8}, m^{-2}$
0	0	20,54	1,46	1
0,1	11	19,07	2,23	117,19
0,27	131,49	130,43	48,39	302,73
0,73	12,07	11,09	1,13	8,22
1,99	40	17,24	2,87	25
5,37	139,71	7,86	7,04	2

Таблица 4 – Зависимость поверхностного натяжения ( $\gamma$ ) и разрушающего напряжения ( $\sigma_p$ ) от поверхностной плотности частиц алюминия ( $N(Al)$ ) в эластомере СКИ-3

$(N_{Al}/A)10^8(m^{-2})$	$\gamma \times 10^3 \text{ Н/м}$	$\sigma_p \times 10^{-5} (\text{Н/м}^2)$
0	29,63	17,0526
11	29,89	36,6586
131,49	31,06	14,3617
12,08	41,39	18,4717
40	38,76	11,60,3
139,71	40,26	27,7321

Таблица 5 – Зависимость подаваемого напряжения в калориметре от концентрации частиц для композита – СКИ-3/алюминий при температурах: 1 – 313 К, 2 – 323 К, 3 – 333 К, 4 – 343 К, 5 – 353 К, 6 – 363 К, 7 – 373 К, 8 – 383 К, 9 – 393 К, 10 – 403 К

Напряжение, мВ										
T, К C, масс.%Al	313	323	333	343	353	363	373	383	393	403
0	23,29	23,48	23,54	23,58	23,63	23,67	23,74	23,79	23,79	23,8
0,1	23,99	24,21	24,27	24,33	24,41	24,57	25,01	24,92	24,44	24,41
0,27	22	22,05	22,09	22,15	22,26	22,41	22,57	22,67	22,23	22,23
0,73	22,71	22,88	23,09	23,35	23,64	24,13	24,45	24,21	23,98	24,01
1,99	23,62	23,88	24,09	24,27	24,49	24,81	25,39	25,53	24,86	24,93
5,37	22,05	21,96	21,94	22,02	22,18	22,42	22,29	22,13	22,15	22,18

Таблица 6 – Зависимость плотности СКИ-3 и смесей СКИ-3/ПЭНП от концентрации частиц сажи

$\rho, 10^3, (\text{кг/м}^3)$			
С, масс.% сажи	100 масс. % СКИ-3	95 масс. % СКИ-3 + 5 масс. % ПЭНП	80 масс. % СКИ-3 + 20 масс. % ПЭНП
0	0.951	0.955	0.975
0.1	0.978	0.948	0.944
0.27	0.979	0.928	0.936
0.73	0.951	0.955	0.962
1.99	0.974	0.9617	0.947
5.37	0.988	0.9724	0.959

Таблица 7 – Зависимость плотности СКИ-3 и смесей СКИ-3/ПЭНП от концентрации частиц алюминия

$\rho, 10^3, (\text{кг/м}^3)$			
С, масс.% алюминия	100 масс. % СКИ-3	95 масс. % СКИ-3 + 5 масс. % ПЭНП	80 масс. % СКИ-3 + 20 масс. % ПЭНП
0	0.951	0.955	0.975
0.1	0.958	0.961	0.935
0.27	0.964	0.934	0.962
0.73	0.965	0.960	0.972
1.99	0.964	0.963	0.957
5.37	0.980	0.965	0.967

Таблица 8 – Влияние добавок сажи на поверхностное натяжение СКИ-3 на границах «твердое тело – жидкость» и «твердое тело – пар»

100 масс. % СКИ-3		
С, масс.% сажи	$\gamma$ , мН/м «твердое тело – жидкость»	$\gamma$ , мН/м «твердое тело – пар»
0	29.63	67.43
0.1	42.26	59.33
0.27	32.61	66.12
0.73	9.815	68.29
1.99	46.75	54.46
5.37	41.28	60.22

Таблица 9 – Влияние добавок алюминия на поверхностное натяжение СКИ-3 на границах «твердое тело – жидкость» и «твердое тело – пар»

100 масс. % СКИ-3		
С, масс.% алюминия	$\gamma$ , мН/м «твердое тело – жидкость»	$\gamma$ , мН/м «твердое тело – пар»
0	29.63	67.43
0.1	29.89	67.32
0.27	31.06	66.84
0.73	41.39	60.12
1.99	38.76	62.28
5.37	40.26	61.1

Таблица 10 – Влияние добавок сажи на поверхностное натяжение смеси 95 масс. % СКИ-3 +5 масс. % ПЭНП на границах «твердое тело – жидкость» и «твердое тело –пар»

95 масс. % СКИ-3 + 5 масс. % ПЭНП		
$C$ , масс.% сажи	$\gamma$ , мН/м «твердое тело – жидкость»	$\gamma$ , мН/м «твердое тело –пар»
0	53.18	44.61
0.1	47.43	53.61
0.27	41.54	59.99
0.73	41.6	59.93
1.99	48.22	52.56
5.37	51.77	47.16

Таблица 11 – Влияние добавок алюминия на поверхностное натяжение смеси 95 масс. % СКИ-3 +5 масс. % ПЭНП на границах «твердое тело – жидкость» и «твердое тело –пар»

95 масс. % СКИ-3 + 5 масс. % ПЭНП		
$C$ , масс.% алюминия	$\gamma$ , мН/м «твердое тело – жидкость»	$\gamma$ , мН/м «твердое тело –пар»
0	53.18	44.61
0.1	49.48	50.79
0.27	50.63	49.03
0.73	40.43	60.95
1.99	41.88	59.68
5.37	47.04	54.11

Таблица 12 – Влияние добавок сажи на поверхностное натяжение смеси 80 масс. % СКИ-3 +20 масс. % ПЭНП на границах «твердое тело – жидкость» и «твердое тело –пар»

80 масс. % СКИ-3 + 20 масс. % ПЭНП		
С, масс.% сажа	$\gamma$ , мН/м «твердое тело – жидкость»	$\gamma$ , мН/м «твердое тело –пар»
0	43.96	57.64
0.1	45.95	55.44
0.27	45.66	55.77
0.73	48.84	51.70
1.99	49.78	50.34
5.37	44.79	56.74

Таблица 13 – Влияние добавок алюминия на поверхностное натяжение смеси 80 масс. % СКИ-3 +20 масс. % ПЭНП на границах «твердое тело – жидкость» и «твердое тело –пар»

80 масс. % СКИ-3 + 20 масс. % ПЭНП		
С, масс.% алюминия	$\gamma$ , мН/м «твердое тело – жидкость»	$\gamma$ , мН/м «твердое тело –пар»
0	43.96	57.64
0.1	42.95	58.66
0.27	51.32	47.92
0.73	46.57	54.69
1.99	43.16	58.45
5.37	49.01	51.46

Таблица 14 – Зависимости диэлектрической проницаемости ( $\epsilon'$ ) и тангенса угла диэлектрических потерь ( $\text{tg } \delta$ ) для композитов на основе 80 масс. % СКИ-3 + 20 масс. % ПЭНП от концентрации частиц сажа

80 масс. % СКИ-3 + 20 масс. % ПЭНП		
С, масс.% сажи	$\epsilon'$	$\text{tg } \delta$
0	1.88	0.01
0.1	1.47	0.009
0.27	1.8	0.003
0.73	1.79	0.015
1.99	2	0.017
5.37	1.86	0.016

Таблица 15 – Зависимости диэлектрической проницаемости ( $\epsilon'$ ) и тангенса угла диэлектрических потерь ( $\text{tg } \delta$ ) для композитов на основе 80 масс. % СКИ-3 + 20 масс. % ПЭНП от концентрации частиц алюминия

80 масс. % СКИ-3 + 20 масс. % ПЭНП		
С, масс.% алюминия	$\epsilon'$	$\text{tg } \delta$
0	1.88	0.01
0.1	1.84	0.014
0.27	1.96	0.014
0.73	1.5	0.015
1.99	2	0.014
5.37	1.93	0.015

Таблица 16 – Температурная зависимость напряжения при разрушении смеси 80 масс. % СКИ-3+ 20 масс. % ПЭНП и смеси 80 масс. % СКИ-3+ 20 масс. % ПЭНП+ 0,1 масс. % сажи

$\sigma_p \times 10^{-7}$ , Па		
T(K)	80 масс. % СКИ-3+ 20 масс. % ПЭНП	80 масс. % СКИ-3+ 20 масс. % ПЭНП+ 0,1 масс. % сажи
393	5.38	7.13
383	7.09	9.13
373	8.51	8.47
363	7.94	9.86
353	9.28	10.78
343	10.74	11.37
333	11.27	12.79
323	12.58	14.98
313	13.69	17.66
303	15.85	21.25
293	17.39	24.22
288	14.14	16.52
283	14.67	13.87
278	6.89	9.74
273	9.7	14.63
263	10.75	12.12
258	15.71	16.27
253	10.14	19.21
248	8.34	20.04
243	16.57	11.5
233	18.46	17.26
223	19.55	21.01
213	20.95	23.5
203	19.22	26.12
193	17.86	24.24





Таблица 19 – Зависимость  $\sigma$  от  $\varepsilon$  для СКИ-3 (100%) при концентрации сажи: 1 – 0%; 2 – 0,1%; 3 – 0,27%; 4 – 0,73%; 5 – 1,99%, 6 – 5,37% по массе

$\sigma_p \times 10^{-7}, (\text{Н/м}^2)$						
$C, \text{ масс. \%}$	0 %	0.1 %	0.27 %	0.73 %	1.99 %	5.37 %
$\varepsilon\%$						
0	0	0	0	0	0	0
50	0.0374	0.0343	0.0489	0.0569	0.0616	0.0711
100	0.1056	0.0727	0.1152	0.1184	0.1267	0.1293
150	0.1654	0.1247	0.1752	0.2009	0.1968	0.2033
200	0.2224	0.176	0.2477	0.2796	0.2643	0.2824
250	0.3316	0.2364	0.3327	0.3866	0.3534	0.3743
300	0.4109	0.3075	0.4301	0.5106	0.4895	0.5303
350	0.5387	0.3856	0.5962	0.6123	0.6546	0.6717
400	0.7053	0.4963	0.7249	0.7864	0.8042	0.8519
450	0.8685	0.5944	0.9347	0.9598	1.0213	1.0781
500	1.044	0.6766	1.0946	1.1239	1.2271	1.3298
550	1.2639	0.8509	1.3481	1.3841	1.4909	1.7154
600	1.5412	0.9456	1.6534	1.7287	1.8989	2.1785
650	1.9051	1.1458	2.0839	2.0409	2.3874	2.7229
700	2.3016	1.4379	2.6579	2.5906	3.1154	3.5859
750	2.9043	1.718	3.2107	3.1542	3.6885	4.3543
800	3.8034	2.217	4.2984	4.1035	4.9752	5.6124
850	4.5347	2.8489	5.7291	5.3431	6.1793	7.3302
900	5.9493	3.7155	7.269	6.5656	7.7529	8.9259
950	7.1769	4.5564	9.2859	8.3269	9.9445	11.7379
1000	9.1794	5.5567	11.5648	10.2741	11.5	13.4021
1050	11.7657	7.0521	13.8275	13.0181	14.0121	15.7384
1100	14.2389	8.8059	17.0524	15.9910	15.9721	18.6564
1150	17.0526	10.6397	20.1748	18.9819	17.9322	20.5342
1200		13.0952	23.1738	22.0793	19.7459	
1250		15.1157		24.8137	21.0845	
1300		17.9834		27.6792	22.7202	
1350		20.5116			24.3418	

Таблица 20 – Зависимость  $\sigma$  от  $\varepsilon$  для 95% СКИ-3 + 5% ПЭНП при концентрации сажи: 1 – 0%; 2 – 0,1%; 3 – 0,27%; 4 – 0,73%; 5 – 1,99%, 6 – 5,37% по массе

		$\sigma_p \times 10^{-7}, (\text{H}/\text{M}^2)$					
$C, \text{масс.}\%$	$\varepsilon\%$	0 %	0.1 %	0.27 %	0.73 %	1.99 %	5.37 %
0	0	0	0	0	0	0	0
50		0,0476	0,0277	0,0407	0,0494	0,0539	0,0492
100		0,1348	0,0549	0,0991	0,1121	0,1361	0,1322
150		0,2139	0,1029	0,1684	0,1739	0,2205	0,2369
200		0,3095	0,1364	0,2443	0,2651	0,3009	0,3343
250		0,4227	0,1921	0,2998	0,3412	0,4068	0,4638
300		0,5369	0,2914	0,3969	0,4805	0,5304	0,6614
350		0,7038	0,3493	0,5686	0,5821	0,7037	0,8752
400		0,8936	0,4094	0,6997	0,7168	0,9031	1,2266
450		1,1058	0,5256	0,8442	0,8655	1,1502	1,4883
500		1,3402	0,6277	1,0554	1,1096	1,4249	1,8704
550		1,6241	0,7689	1,2624	1,3531	1,7238	2,3258
600		1,9383	0,8281	1,5163	1,6501	2,1694	2,9716
650		2,4106	1,0577	1,8954	2,0071	2,7472	3,7796
700		3,0316	1,2759	2,3095	2,4341	3,3158	4,8045
750		3,7892	1,4688	2,9195	3,013	4,1027	5,7372
800		4,8195	1,7203	3,6559	3,8165	5,1462	7,4604
850		6,1831	2,1176	4,5084	4,9882	6,3866	8,9935
900		7,3596	2,5405	5,6058	6,1625	8,1118	10,8218
950		9,2795	3,1013	6,9279	7,3657	10,2189	13,432
1000		11,1958	3,7008	8,4629	9,3294	12,0949	15,74.1
1050		13,6044	4,2285	10,3478	11,1447	14,7308	18,5771
1100		16,3484	5,3302	12,1392	13,1083	17,8298	21,4377
1150		19,7523	6,2446	14,5385	15,5336	20,6397	24,1006
1200		22,2416	73859	17,27.89	18,2312	23,9874	
1250		25,6607	8,7005	19,9614	21,0599	26,2981	
1300		27,4414	10,3769	23,1703	24,6295	29,8029	
1350			11,9218	26,1797	28,0846		
1400			13,2185	29,0436	30,8532		
1450				32,6847			

Таблица 21 – Зависимость  $\sigma$  от  $\varepsilon$  для 80% СКИ-3 + 20% ПЭНП при концентрации сажи: 1 – 0%; 2 – 0,1%; 3 – 0,27%; 4 – 0,73%; 5 – 1,99%, 6 – 5,37% по массе

		$\sigma_p \times 10^{-7}, (\text{Н/м}^2)$					
$C,$ масс. %	$\varepsilon\%$	0 %	0.1 %	0.27 %	0.73 %	1.99 %	5.37 %
	0	0	0	0	0	0	0
	50	0,1177	0,1219	0,1279	0,1235	0,1058	0,1488
	100	0,2484	0,2387	0,259	0,2519	0,2289	0,2706
	150	0,4142	0,3518	0,3857	0,3801	0,3526	0,4517
	200	0,6219	0,5245	0,5527	0,5722	0,5288	0,6361
	250	0,8684	0,7005	0,7336	0,7746	0,7404	0,8354
	300	1,1755	0,9728	0,9765	1,0579	1,0072	1,1011
	350	1,4906	1,2306	1,28	1,3684	1,3309	1,4619
	400	1,8891	1,6228	1,6436	1,7341	1,6986	1,8724
	450	2,3569	2,046	2,0837	2,1724	2,1353	2,3353
	500	2,9042	2,5088	2,6014	2,8123	2,6731	2,9546
	550	3,6776	3,2769	3,241	3,5263	3,3838	3,7241
	600	4,5039	4,2118	4,128	4,3454	4,2336	4,6457
	650	5,7983	5,1261	5,1997	5,4352	5,1543	5,8548
	700	7,2619	6,5017	6,5049	7,1106	6,6372	7,1595
	750	8,4388	7,8494	7,7628	8,2202	7,8067	8,522
	800	10,4217	10,1417	9,5247	10,473	9,7614	10,5118
	850	12,9389	12,1030	11,9112	12,7939	11,8301	12,4819
	900	15,0661	14,3768	14,0662	14,7759	14,1246	14,3014
	950	17,3977	16,5467	16,4608	17,0879	16,7826	
	1000		19,4152		18,9773	19,3343	
	1050		22,2668			21,9713	
	1100		24,2241			25,1068	

Таблица 22 – Зависимость  $\sigma$  от  $\varepsilon$  для 95% СКИ-3 + 5% ПЭНП при концентрации алюминия: 1 – 0%; 2 – 0,1%; 3 – 0,27%; 4 – 0,73%; 5 – 1,99%, 6 – 5,37% по массе

		$\sigma_p \times 10^{-5}, (\text{H}/\text{M}^2)$					
		0 %	0.1 %	0.27 %	0.73 %	1.99 %	5.37 %
C, масс. %	$\varepsilon\%$						
	0	0	0	0	0	0	0
	50	0,0374	0,03455	0,0127	0,02749	0,0196	0,0331
	100	0,1056	0,0921	0,0339	0,0733	0,0523	0,0977
	150	0,1654	0,1503	0,0585	0,1257	0,0709	0,1885
	200	0,2224	0,2213	0,0896	0,1649	0,0984	0,2659
	250	0,3316	0,292	0,1195	0,2549	0,1303	0,3566
	300	0,4109	0,4085	0,1623	0,3459	0,1811	0,4969
	350	0,5387	0,5226	0,2116	0,4505	0,2378	0,6175
	400	0,7053	0,6726	0,2895	0,5663	0,3152	0,7524
	450	0,8685	0,8426	0,3539	0,4888	0,3839	0,9734
	500	0,1044	1,0034	0,4126	0,8656	0,4792	1,1682
	550	1,2639	1,1782	0,474	1,0844	0,6198	1,4951
	600	1,5412	1,3996	0,5556	1,3224	0,7758	1,7646
	650	1,9051	1,7449	0,6749	1,6846	0,9325	2,1868
	700	2,3016	2,0858	0,8069	2,2102	1,1221	2,722
	750	2,9043	2,6159	0,9472	2,7955	1,3276	3,2672
	800	3,8034	3,3141	1,1189	3,8222	1,6465	4,2529
	850	4,5347	4,0728	1,3056	4,7797	1,9521	4,9929
	900	5,9493	3,7205	1,4577	6,2102	2,2802	6,4953
	950	7,1769	6,2188	1,7983	7,8816	2,7321	8,0729
	1000	9,1794	7,5359	2,0673	9,8176	3,3613	9,8636
	1050	11,7657	9,2806	2,5012	10,9669	4,2401	11,6383
	1100	14,2389	11,832	3,022	12,3179	5,3556	14,5299
	1150	17,0526	13,7077	3,5238	14,0946	6,3714	17,1748
	1200		16,6642	4,1678	15,9111	7,4428	20,2252
	1250		19,7197	4,8492	18,4717	8,7804	24,1031
	1300		22,9722	5,9944		9,9585	27,7321
	1350		25,9947	8,0164		11,6031	
	1400		29,4684	8,7389			
	1450		33,2325	9,9039			
	1500		36,6585	11,2411			
	1550			12,5963			
	1600			14,3617			

Таблица 23 – Зависимость  $\sigma$  от  $\varepsilon$  для 95% СКИ-3 + 5% ПЭНП при концентрации алюминия: 1 – 0%; 2 – 0,1%; 3 – 0,27%; 4 – 0,73%; 5 – 1,99%, 6 – 5,37% по массе

		$\sigma_p \times 10^{-7}, (\text{H}/\text{M}^2)$					
		0 %	0.1 %	0.27 %	0.73 %	1.99 %	5.37 %
$\varepsilon\%$	$C, \text{масс.}\%$						
0		0	0	0	0	0	0
50		0,0476	0,05.77	0,0366	0,0653	0,0944	0,0961
100		0,1348	0,12.85	0,0958	0,1261	0,1583	0,1833
150		0,2139	0,19.29	0,1496	0,2049	0,2695	0,2636
200		0,3095	0,28.24	0,2154	0,2894	0,3848	0,3705
250		0,4227	0,37.46	0,2937	0,3884	0,5079	0,4974
300		0,5369	0,49.61	0,3836	0,522	0,6624	0,6787
350		0,7038	0,61.61	0,4854	0,6749	0,8381	0,8852
400		0,8936	0,81.36	0,5992	0,8224	1,0779	1,0758
450		1,1058	0,98.83	0,7449	1,0367	1,39	1,3851
500		1,3402	1,23.3	0,9317	1,3048	1,6884	1,7324
550		1,6241	1,47.7	1,1109	1,5985	2,2436	2,0873
600		1,9383	1,82.83	1,3935	1,9592	2,8579	2,6938
650		2,4106	2,31.23	1,6726	2,5633	3,6605	3,3347
700		3,0317	2,87.59	2,1308	3,3856	4,5307	4,1787
750		3,7892	3,38.11	2,5742	4,0946	5,7808	5,1792
800		4,8195	4,54.19	3,1905	5,2788	7,427	6,7986
850		6,1831	6,50.22	4,1262	6,8958	9,1158	8,7408
900		7,3596	8,30.92	5,0147	8,5692	11,3219	10,5216
950		9,2795	10,50.18	6,4344	10,7184	13,4706	13,2127
1000		11,1958	12,42.61	7,6639	12,3758	16,3498	15,2654
1050		13,6044	15,48.02	9,1709	15,6192	18,7786	17,6235
1100		16,3484	17,98.09	11,4169	18,1515	21,4986	20,1457
1150		19,7523		13,1386	21,5015		22,5424
1200		22,2416		15,2196	24,2325		
1250		25,6607		17,4208			
1300		27,4414					

Таблица 24 – Зависимость  $\sigma$  от  $\varepsilon$  для 80% СКИ-3 + 20 % ПЭНП при концентрации алюминия: 1 – 0%; 2 – 0,1%; 3 – 0,27%; 4 – 0,73%; 5 – 1,99%, 6 – 5,37% по массе

		$\sigma_p \times 10^{-7}, (\text{Н/м}^2)$					
$\varepsilon\%$	$C, \text{ масс.}\%$	0 %	0.1 %	0.27 %	0.73 %	1.99 %	5.37 %
	0		0	0	0	0	0
50		0,1177	0,0999	0,0655	0,1348	0,1149	0,1366
100		0,2484	0,2111	0,1835	0,256	0,2399	0,2504
150		0,4142	0,347	0,2893	0,3908	0,3707	0,3968
200		0,6219	0,5031	0,419	0,5669	0,5314	0,5767
250		0,8684	0,6879	0,5905	0,7283	0,721	0,7592
300		1,1755	0,9194	0,7732	0,9629	0,9395	1,0017
350		1,4906	1,2516	1,0434	1,2744	1,2518	1,2806
400		1,8891	1,5603	1,3015	1,5824	1,4883	1,6632
450		2,3569	2,0304	1,6679	1,9948	1,8996	2,0731
500		2,9042	2,4714	2,1149	2,4677	2,3585	2,5158
550		3,6776	3,0241	2,5999	3,0294	2,9304	3,1692
600		4,5039	3,8894	3,3441	3,9647	3,6227	3,9528
650		5,7983	4,8597	4,1269	4,8113	4,5679	4,9233
700		7,2619	6,1682	5,252	5,9986	5,8259	6,1418
750		8,4388	7,2577	6,3208	7,2215	6,8089	7,3589
800		10,4217	9,0242	7,9654	8,6988	8,4196	9,1291
850		12,9389	11,0238	9,4475	11,2161	10,377	11,8596
900		15,0661	13,2349	11,5949	13,0009	12,4122	13,1729
950		17,3977	15,8867	14,344	15,6661	15,0152	15,8765
1000			18,2435	16,1633	18,1587	18,0572	
1050			20,7817	18,1312		19,8806	
1100				21,3359			

Таблица 25 – Зависимость напряжения при разрыве 100% СКИ-3 от концентрации частиц сажи и алюминия

$C, \text{ масс.}\%$	100 масс. % СКИ-3	
	$\sigma_p \times 10^{-7}, (\text{Н/м}^2)$	
	сажи	алюминия
0	17,0526	17,0526
0,1	20,5116	36,6586
0,27	23,1738	14,3617
0,73	27,6792	18,4717
1,99	24,3418	11,6032
5,37	20,5342	27,7321

Таблица 26 – Зависимость напряжения при разрыве композита 95 масс. % СКИ-3 + 5 масс. % ПЭНП от концентрации частиц сажи и алюминия

С,масс.%	95 масс. % СКИ-3 + 5 масс. % ПЭНП	
	$\sigma_p \times 10^{-7}$ , (Н/м <sup>2</sup> )	
	сажи	алюминия
0	27,4414	27,4414
0,1	13,2185	17,9809
0,27	32,6847	17,4208
0,73	30,8532	24,2325
1,99	29,8029	21,4986
5,37	24,1006	22,5424

Таблица 27 – Зависимость напряжения при разрыве композита 80 масс. % СКИ-3 + 20 масс. % ПЭНП от концентрации частиц сажи и алюминия

С,масс.%	80 масс. % СКИ-3 + 20 масс. % ПЭНП	
	$\sigma_p \times 10^{-7}$ , (Н/м <sup>2</sup> )	
	сажи	алюминия
0	17,3977	17,3977
0,1	24,2241	20,7817
0,27	16,4608	21,3359
0,73	18,9773	18,1587
1,99	25,1068	19,8806
5,37	14,3014	15,8765

Таблица 28 – Зависимость деформации при разрыве 100 масс. % СКИ-3 от концентрации частиц сажи и алюминия

C, масс. %	100 масс. % СКИ-3	
	$\varepsilon_p \times 10^{-3}, \%$	
	сажи	алюминия
0	1.15	1.15
0,1	1.35	1.5
0,27	1.20	1.6
0,73	1.30	1.25
1,99	1.35	1.35
5,37	1.15	1.3

Таблица 29 – Зависимость деформации при разрыве композита 95 масс. % СКИ-3 + 5 масс. % ПЭНП от концентрации частиц сажи и алюминия

C, масс. %	95 масс. % СКИ-3 + 5 масс. % ПЭНП	
	$\varepsilon_p \times 10^{-3}, \%$	
	сажи	алюминия
0	1.3	1.3
0.1	1.4	1.1
0.27	1.45	1.25
0.73	1.4	1.2
1.99	1.3	1.1
5.37	1.15	1.15

Таблица 30 – Зависимость деформации при разрыве композита 80 масс. % СКИ-3 + 20 масс. % ПЭНП от концентрации частиц сажи и алюминия

C, масс. %	80 масс. % СКИ-3 + 20 масс. % ПЭНП	
	$\varepsilon_p \times 10^{-3}, \%$	
	сажи	алюминия
0	0.95	0.95
0.1	1.1	1.05
0.27	0.95	1.1
0.73	1	1
1.99	1.1	1.05
5.37	0.9	0.95

Таблица 31 – Зависимость модуля упругости 100 % СКИ-3 от концентрации частиц сажи и алюминия

100 % СКИ-3		
С,масс.%	Е×10 <sup>-5</sup> , Па	
	сажи	алюминия
0	7.49	7.49
0.1	8.94	6.91
0.27	9.936	2.544
0.73	11.39	5.5
1.99	12.32	3.92
5.37	14.22	6.62

Таблица 32 – Зависимость модуля упругости композита 95 масс. % СКИ-3 + 5 масс. % ПЭНП от концентрации частиц сажи и алюминия

95 масс. % СКИ-3 + 5 масс. % ПЭНП		
С,масс.%	Е×10 <sup>-5</sup> , Па	
	сажи	алюминия
0	9.52	9.52
0.1	5.54	11.54
0.27	8.14	7.32
0.73	9.88	13.06
1.99	10.77	18.88
5.37	9.85	19.23

Таблица 33 – Зависимость модуля упругости композита 80 масс. % СКИ-3 + 20 масс. % ПЭНП от концентрации частиц сажи и алюминия

80 масс. % СКИ-3 + 20 масс. % ПЭНП		
С,масс.%	Е×10 <sup>-5</sup> , Па	
	сажи	алюминия
0	23.54	23.54
0.1	24.34	19.98
0.27	25.57	13.09
0.73	24.69	26.95
1.99	21.15	23
5.37	29.76	27.32

Таблица 34 – Релаксация напряжения эластомера СКИ-3, растянутого на 500 %

100 % СКИ-3	
t, (мин)	$\sigma \times 10^{-7}$ , Па
0	0.5511
1	0.5437
1.5	0.5415
2	0.5407
2.5	0.5422
3	0.5422
3.5	0.5422
4	0.5422
4.5	0.5415
5	0.5415
5.5	0.5415
6	0.5407
6.5	0.5407
7	0.5399
7.5	0.5399
8	0.5399
8.5	0.5392
9	0.5392
9.5	0.5392
10	0.5392
12	0.5385
14	0.5378
16	0.537
18	0.537
20	0.5363
22	0.5363
24	0.5363
29	0.5355
34	0.5348
39	0.534
44	0.534
49	0.534
54	0.5326
80	0.5311
110	0.5303
135	0.5296
162	0.5288
192	0.5281
210	0.5281
973	0.5229
1049	0.5222
1160	0.5229
1196	0.5222
1305	0.5222
2531	0.5199
2698	0.5199

Таблица 35 – Релаксация напряжения композита СКИ-3 + 0,1 масс. % Al, растянутого на 500 %

100 % СКИ-3 + 0,1 масс. % Al	
t, (мин)	$\sigma \times 10^{-7}$ , Па
0	0.5063
3	0.4887
3.5	0.4879
4	0.4873
4.5	0.4873
5	0.4865
5.5	0.4865
6	0.4858
6.5	0.4858
7	0.4858
12	0.4843
17	0.4829
22	0.4821
27	0.4814
32	0.4807
37	0.4799
42	0.4792
47	0.4792
52	0.4785
57	0.4785
62	0.4777
67	0.4777
72	0.4777
77	0.4777
92	0.4769
108	0.4763
119	0.4755
142	0.4748
169	0.4741
189	0.4733
220	0.4726
313	0.4726
1099	0.4704
1183	0.4697
1257	0.4697
2517	0.4689
2575	0.4682
2667	0.4675
3857	0.4631

Таблица 36 – Релаксация напряжения композита СКИ-3 + 0,27 масс. %

Al, растянутого на 500 %

100% СКИ-3 + 0,27 масс. % Al	
t, (мин)	$\sigma \times 10^{-7}$ , Па
0	0.461309
0.5	0.4474
1	0.4459
1.5	0.4444
2	0.4437
2.5	0.4429
3	0.4429
3.5	0.4422
4	0.4422
4.5	0.4415
5	0.4407
5.5	0.4407
6	0.44
6.5	0.44
7.5	0.4393
8.5	0.4393
9.5	0.4385
10.5	0.4378
11.5	0.4378
12.5	0.4371
13.5	0.4371
14.5	0.4371
19.5	0.4356
24.5	0.4349
29.5	0.4341
34.5	0.4334
39.5	0.4333
44.5	0.4327
49.5	0.4327
54.5	0.4319
59.5	0.4319
64.5	0.4319
69.5	0.4327
74.5	0.4311
76	0.4312
104	0.4305
178	0.4297
290	0.4297
1234	0.4275
1358	0.4268
1500	0.4268
2843	0.4253
2948	0.4253
4170	0.4216
4390	0.4194
4560	0.4179

Таблица 37 – Релаксация напряжения композита СКИ-3 + 5,37 масс. % Al, растянутого на 500 %

100% СКИ-3 + 5,37 масс. % Al	
$t$ , (мин)	$\sigma \times 10^{-7}$ , Па
0	0.7004
0.5	0.6432
1	0.6387
1.5	0.6368
2	0.6349
2.5	0.633
3	0.6317
3.5	0.6305
4	0.6298
4.5	0.6286
5	0.6279
5.5	0.6273
6	0.6267
6.5	0.626
7	0.6253
7.5	0.6254
8	0.6248
8.5	0.6241
9	0.6241
9.5	0.6235
10	0.6235
12	0.6222
14	0.6209
16	0.6197
18	0.619
20	0.6184
22	0.6178
24	0.6171
26	0.6171
28	0.6159
30	0.6152
32	0.6152
37	0.6139
42	0.6127
47	0.612
52	0.6114
57	0.6108
62	0.6101
74	0.6088
77	0.6082
105	0.6063
118	0.6057
131	0.6051
147	0.6044
158	0.6038
181	0.6031
187	0.6025
215	0.6019
234	0.6012
272	0.6006
311	0.5999
337	0.5993
377	0.5987
415	0.5981
436	0.5974
492	0.5968
558	0.5962
633	0.5955
1397	0.5917
1453	0.5911
1573	0.5904
1613	0.5904
2593	0.5873
2683	0.5867
2709	0.5859
2795	0.5854

Таблица 38 – Зависимость равновесного модуля упругости СКИ-3 от концентрации частиц алюминия

100 %СКИ-3	
С масс.%, Al	E×10 <sup>-7</sup> , Па
0	0.527
0.1	0.4725
0.27	0.43
5.73	0.6

Таблица 39 – Удельная работа разрушения в зависимости от концентрации частиц сажи

Количество сажи С, масс. %	Удельная работа разрушения, 10 <sup>10</sup> , Дж/м <sup>3</sup>		
	100% СКИ-3	95% СКИ-3 + 5 % ПЭНП	80% СКИ-3 + 20 % ПЭНП
0	4	10,44	3,27
0,1	8,95	2,41	6,66
0,27	4,21	16,3	3,6
0,73	11,84	5,7	4,47
1,99	10,62	10,21	6,66
5,37	5,9	5,93	2,86

Таблица 40 – Удельная работа разрушения в зависимости от концентрации частиц алюминия

Количество алюминия С, масс. %	Удельная работа разрушения, 10 <sup>10</sup> , Дж/м <sup>3</sup>		
	100% СКИ-3	95% СКИ-3 + 5 % ПЭНП	80% СКИ-3 + 20 % ПЭНП
0	4	10,44	3,27
0,1	8,95	2,41	4,27
0,27	4,76	9,23	5,85
0,73	3,39	7,94	6,77
1,99	3,29	8,86	7,98
5,37	6,65	5,47	5,6