

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

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Нальчик – 2016

Работа выполнена на кафедре физики наносистем ФГБОУ ВО "Кабардино-Балкарского государственного университета им. Х.М. Бербекова"

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

Официальные оппоненты: **Турусов Роберт Алексеевич**
доктор физико-математических наук, профессор,
Институт химической физики им. Н.Н. Семенова
РАН, главный научный сотрудник

Ахриев Алихан Султанович
кандидат физико-математических наук, доцент,
Ингушский государственный университет,
профессор, заведующий кафедрой теоретической
физики

Ведущая организация: Институт элементоорганических соединений им.
А.М. Несмеянова РАН, г. Москва

Защита диссертации состоится «23» декабря 2016 г. в 15.00 ч. на заседании диссертационного совета Д 212.076.09. при Кабардино-Балкарском государственном университете им. Х. М. Бербекова по адресу: 360004, КБР, г.Нальчик, ул. Чернышевского, 173, химический факультет, аудитория № 203.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Кабардино-Балкарского государственного университета им. Х.М. Бербекова <http://www.kbsu.ru/>

Автореферат разослан

«___» _____ 2016 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета

Борукаев Т.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Полимерные композиционные материалы 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 и другие.

Максимальная реализация потенциала полимерной матрицы и модифицирующих компонентов в композитах возможна при наличии оптимальной адгезии и взаимодействия компонентов.

Любая твердая частица, введенная в полимерную матрицу, является концентратором напряжений при воздействии внешней нагрузки. Эта проблема решается 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 .

Огромная удельная поверхность в несколько сотен $\text{м}^2/\text{г}$ и значительная адсорбционная поверхность нанонаполнителей, приводят к тому, что более половины объема матричного полимера оказывается в адсорбционном слое при 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.

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 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 релаксметре.

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 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 и списка использованной литературы. Работа

изложена на 138 страницах машинописного текста, содержит 92 рисунка и 5 таблиц, список литературы включает 178 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы, определены цель и задачи исследования, сформулированы научная новизна и практическая значимость. Изложены основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе диссертации приводится обзор литературы по морфологии и свойствам смесей эластомеров с термопластами, особенности строения структуры и свойств дисперсно-наполненных биполимерных систем, кинетике кристаллизации полимеров в присутствии нанонаполнителей, кристаллизация и свойства наномодифицированных смесей полимеров при деформации.

Во второй главе приводятся характеристики объектов и методы исследования, режимы приготовления исследуемых композитов.

В качестве объектов исследования были выбраны серии образцов смеси 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.

Композиции были приготовлены на лабораторном смесительно-валковом оборудовании с последующим прессованием при температуре 393 К и давлении 100 атм.

Третья глава посвящена исследованию структуры композитов методами оптической и электронной микроскопии.

Лазерный анализ распределения частиц по размерам, показал, что средние размеры большинства частиц алюминия составляет 20-30 нм (рисунок 1).

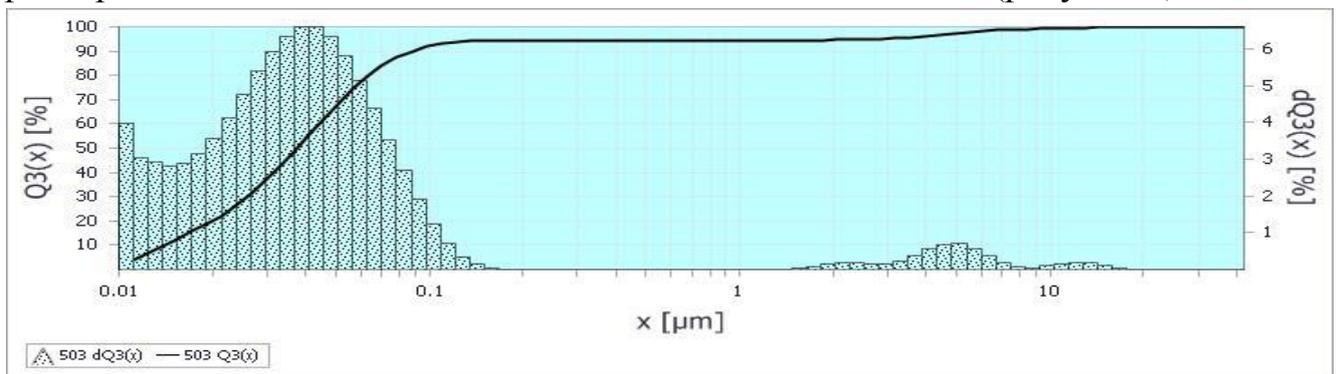


Рисунок 1 – Распределение частиц алюминия по размерам

В отличие от инертного алюминия, сажа обладает высокой поверхностной активностью и её частицы образуют агломераты размерами от 100 нм до 10 мкм (рисунок 2), однако под действием сдвиговых деформаций при смешении композитов на вальцах размеры частиц сажи уменьшаются до 30-40 нм.

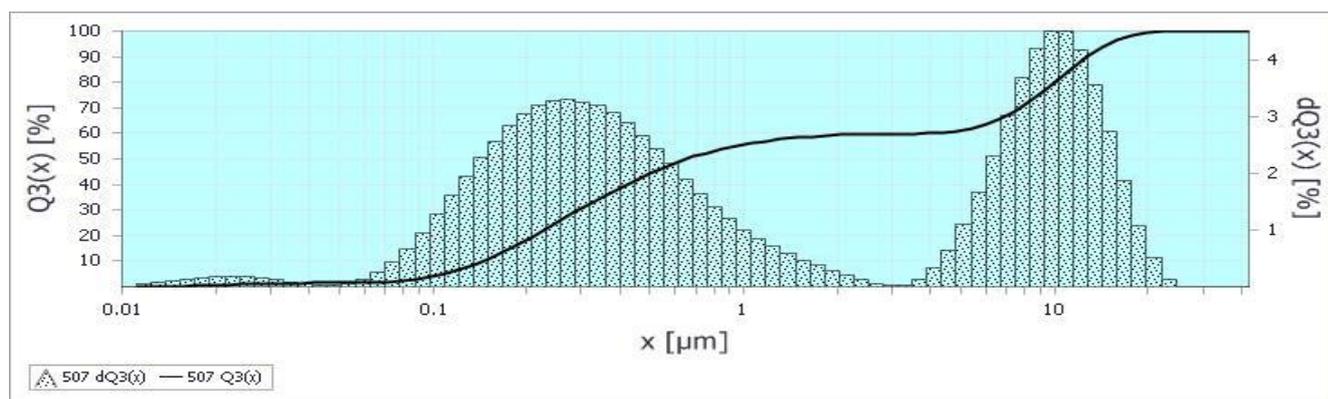


Рисунок 2 – Распределение частиц сажи ДГ-100 по размерам

Результаты исследования морфологии оптическим методом показывают, что частицы сажи и алюминия распределены в матрице СКИ-3 равномерно (рисунок 3).

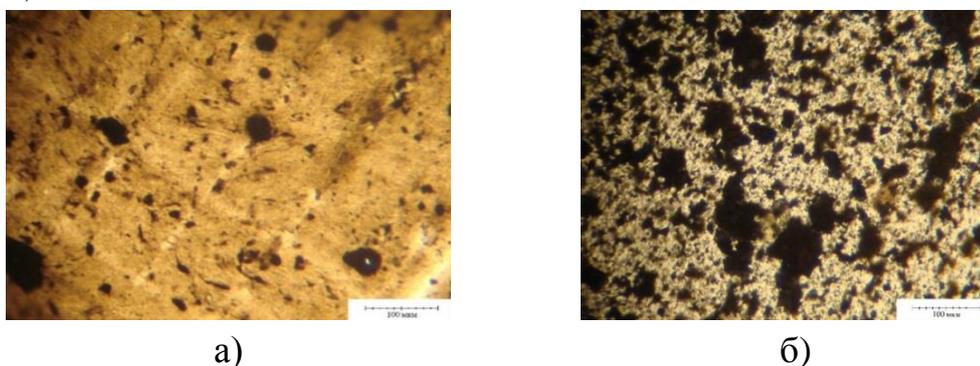


Рисунок 3 – Микрофотографии структуры образцов 95 масс. % СКИ-3 + 5 масс. % ПЭНП+5,37 масс. %: а) сажи, б) алюминия

Исследование состояния поверхности методом сканирующей электронной микроскопии показало, что морфология поверхности композита меняется от микрогетерогенной до макрогетерогенной с увеличением содержания частиц алюминия (рисунок 4).

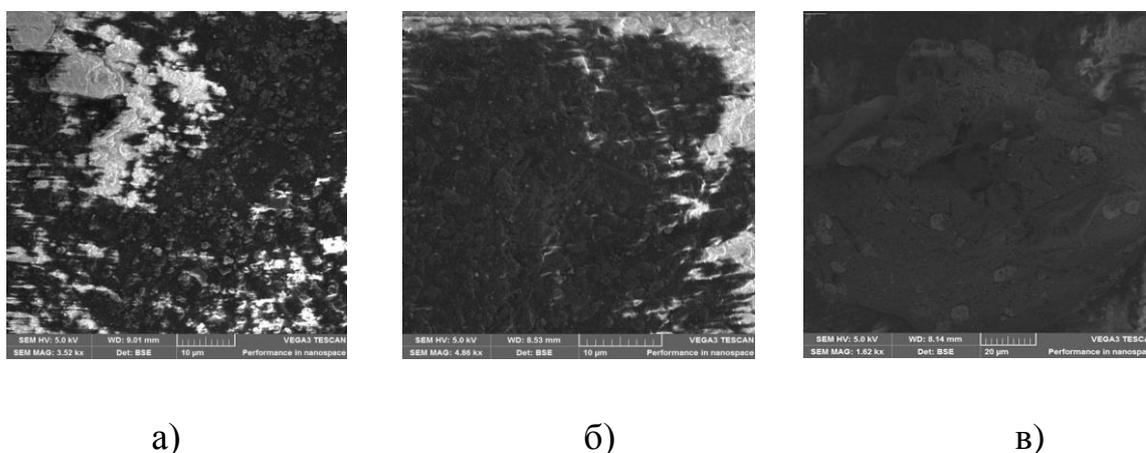


Рисунок 4 – Снимки сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) для композита 95 масс. % СКИ-3 +5 масс. % ПЭНП с содержанием алюминия: а) без добавки; б) 0,1 масс. %; в) 1,99 масс. %;

Частицы алюминия при небольшом содержании распределяются равномерно по всему композиту, как видно из данных рентгеноспектрографии (рисунок 5а), а при увеличении концентрации наполнитель распределяется по границе раздела фаз (рисунок 5б).

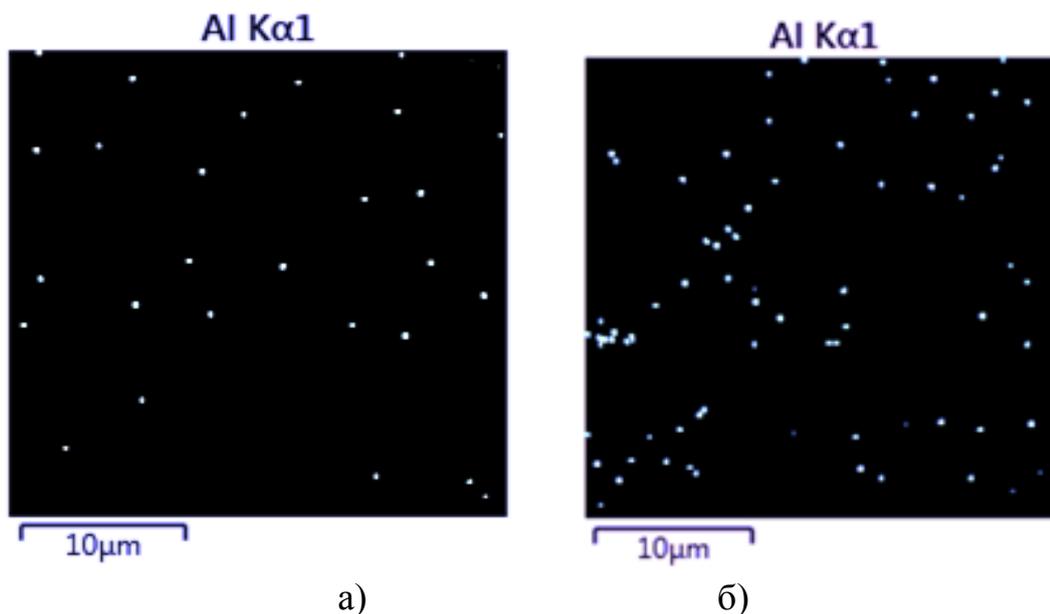


Рисунок 5 – Распределение частиц алюминия по поверхности SKI-3, содержащего: а) 0,1 масс. %; б) 5,37 масс. %

Аналогичная картина наблюдается при исследовании композитов на основе SKI-3 методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (глубина 10 нм, рисунки 6-9).

Большой интерес представляет изменение концентрации атомов С, О, Zn , и S в композите с изменением концентрации наночастиц алюминия (рисунки 6– 9).

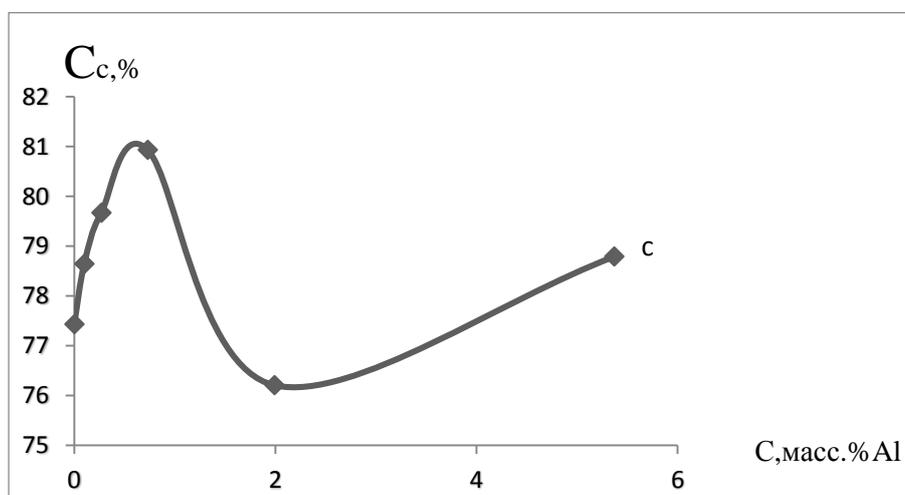


Рисунок 6 – Зависимость содержания атомов углерода (в процентах) от концентрации алюминия в SKI-3.

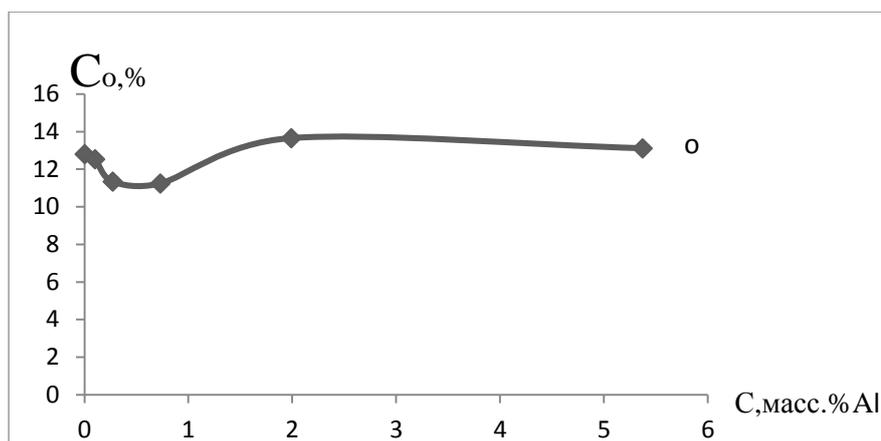


Рисунок 7 – Зависимость содержания атомов кислорода (в процентах) от концентрации алюминия в СКИ-3.

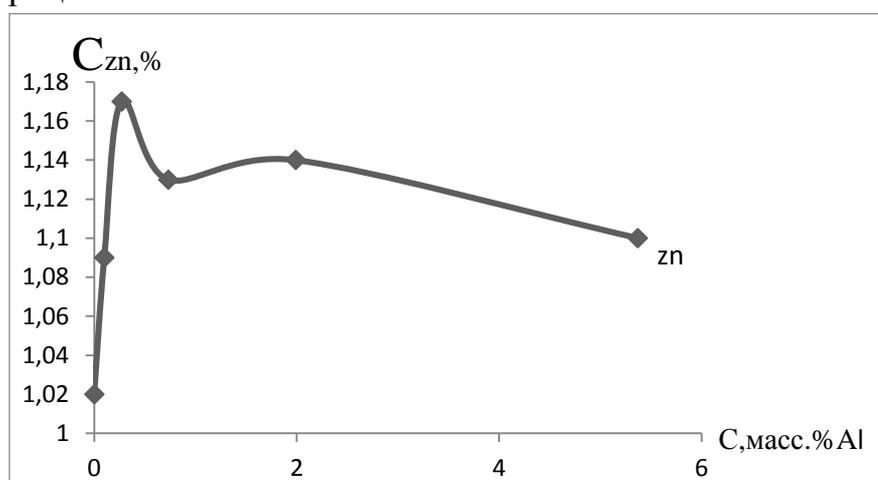


Рисунок 8 – Зависимость содержания атомов цинка (в процентах) от концентрации алюминия в СКИ-3.

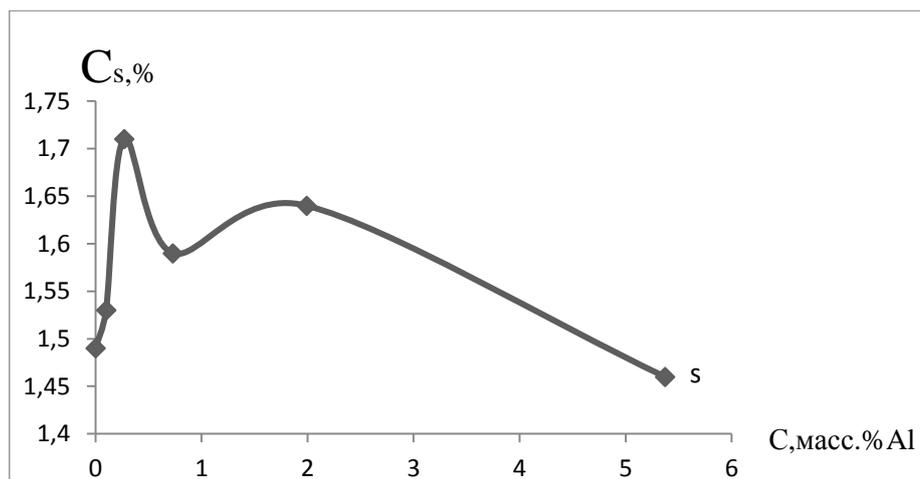


Рисунок 9 – Зависимость содержания атомов серы (в процентах) от концентрации алюминия в СКИ-3.

Из данных ИКС следует, что валентные С-Н связи не меняются в зависимости от смеси и наполнения алюминия (рисунок 10). Происходят

изменения $C = C$ связи и верных $C-H$ связей. Возможно образования функциональных групп $C-O$, $C=O$ и NO_2 .

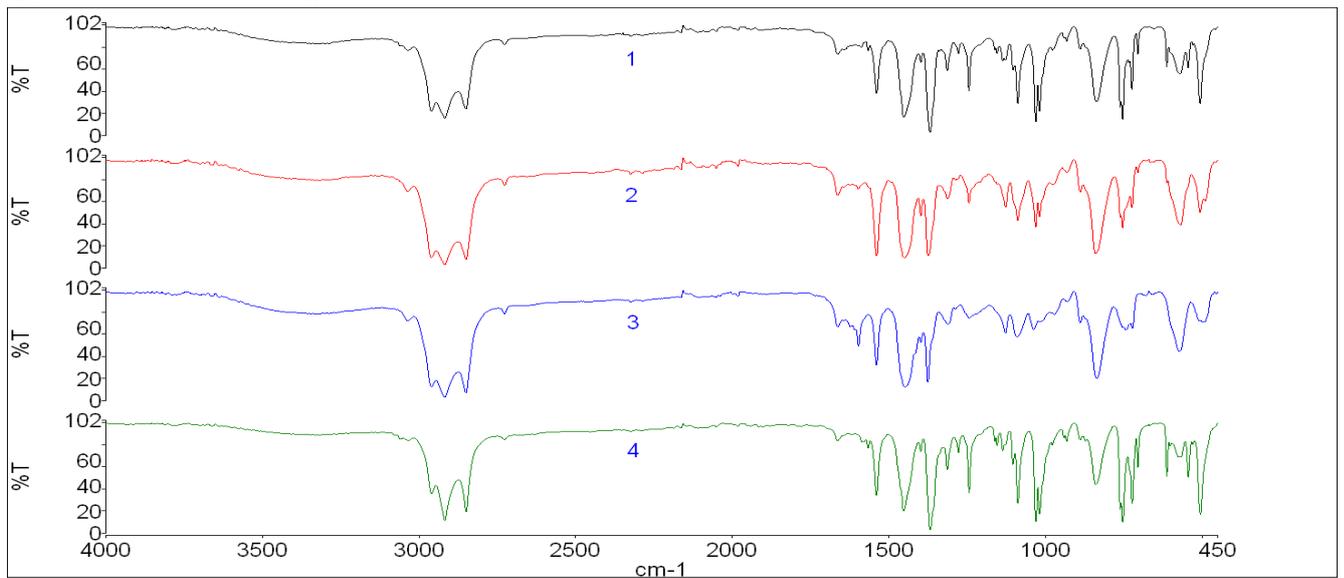


Рисунок 10 – ИКС для: 1) 100 масс. % СКИ-3 без добавок; 2) СКИ-3 +0,1 масс. % алюминия; 3) 95 масс. % СКИ-3 + 5 масс. % ПЭНП+0,1 масс. % алюминия; 4) 80 масс. % СКИ-3 + 20 масс. % ПЭНП+0,1 масс. % алюминия

Наноразмерные частицы алюминия оказывают влияние на кристаллизацию эластомера. Как видно из рисунка 11 (кривая 1) у ненаполненного изопренового каучука отсутствуют пики плавления, 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.

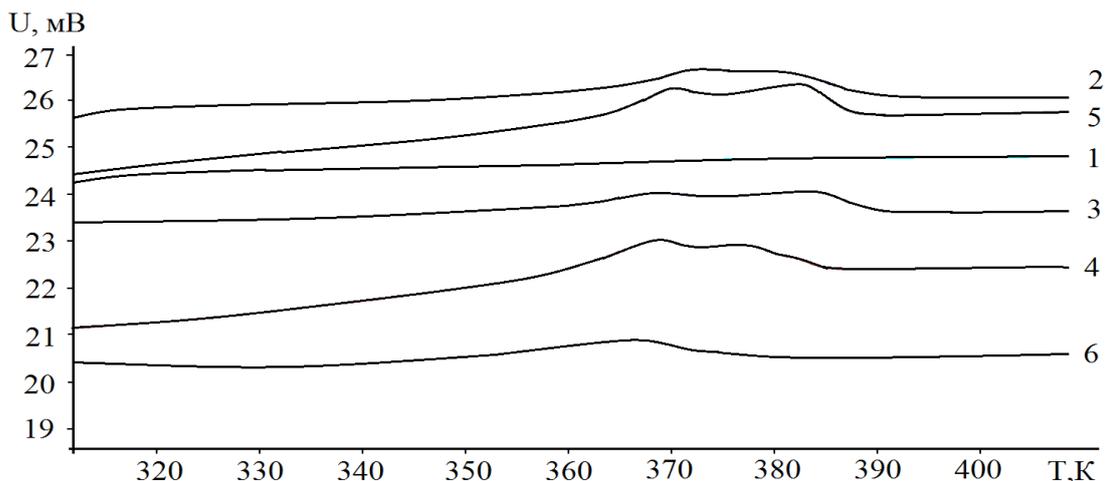


Рисунок 11 – Термограммы ДСК для СКИ-3 наполненного наноразмерными частицами алюминия: 1 – 0; 2 – 0,1; 3 – 0,27; 4 – 0,73; 5 – 1,99; 6 – 5,37масс. % соответственно

Степень кристалличности образцов рассчитывалась по формуле:

$$K = \Delta H / \Delta H_{пл} \times 100\%,$$

где $\Delta H_{пл}$ – энтальпия плавления чистого кристаллического изопренового эластомера равная 186 Дж/г;

ΔH – энтальпия плавления, рассчитанная как площадь под пиком плавления.

Полученные данные представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Степень кристалличности наполненного частицами алюминия изопренового эластомера (СКИ-3)

СКИ-3 + алюминий, масс. %	Температура плавления, °С	Энтальпия плавления, ΔH , Дж/г	Степень кристалличности, К, %
0	–	–	–
0,1	100,93	9,72	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

Термограммы образцов, снятые после релаксации напряжения образцов также показали изменение кристаллической фазы эластомера (рисунок 12).

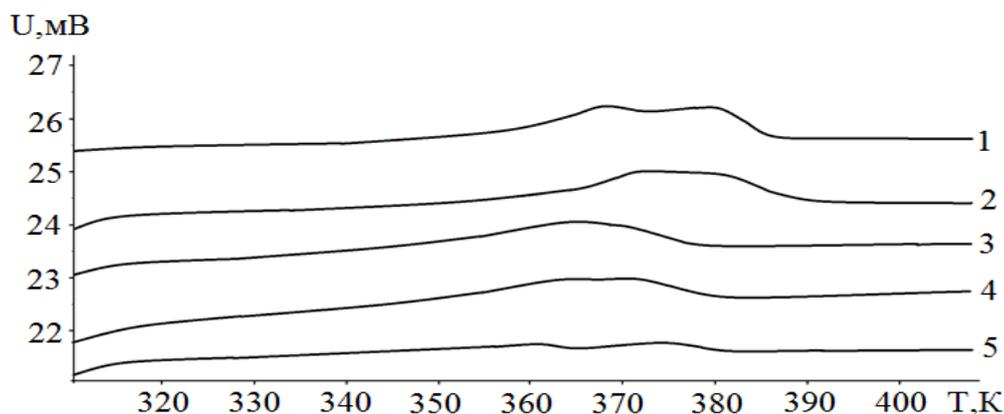


Рисунок 12 – Термограммы ДСК для композита СКИ-3 + 0,1 масс. % алюминия: 1 – разорванный образец, 2 – до растяжения, 3 – выдержанный в течение суток в деформированном состоянии (растянутый до 500%), 4 – спустя сутки после снятия нагрузки, 5 – второй нагрев в калориметре

Пик плавления на термограммах растянутого до 500 % и выдержанного сутки в ориентированном состоянии композита СКИ-3+0,1 масс. % Al расширяется и смещается в область более низких температур (рисунок 12 кривая 3), в отличие от термограмм разорванного образца (рисунок 12 кривая 1) и до растяжения (рисунок 12 кривая 2). При повторном нагреве в калориметре пики плавления практически исчезают, так как исчезают кристаллиты, образованные в результате деформации, что подтверждает ориентационный характер образования кристаллической фазы.

В четвертой главе приводятся физические свойства нанонаполненных композитов. На графиках концентрационных зависимостях плотности, поверхностных и диэлектрических характеристик наблюдаются экстремумы при концентрациях 0,1–0,73 масс. % наполнителя в смесях СКИ-3 с ПЭНП (рисунки 13–16).

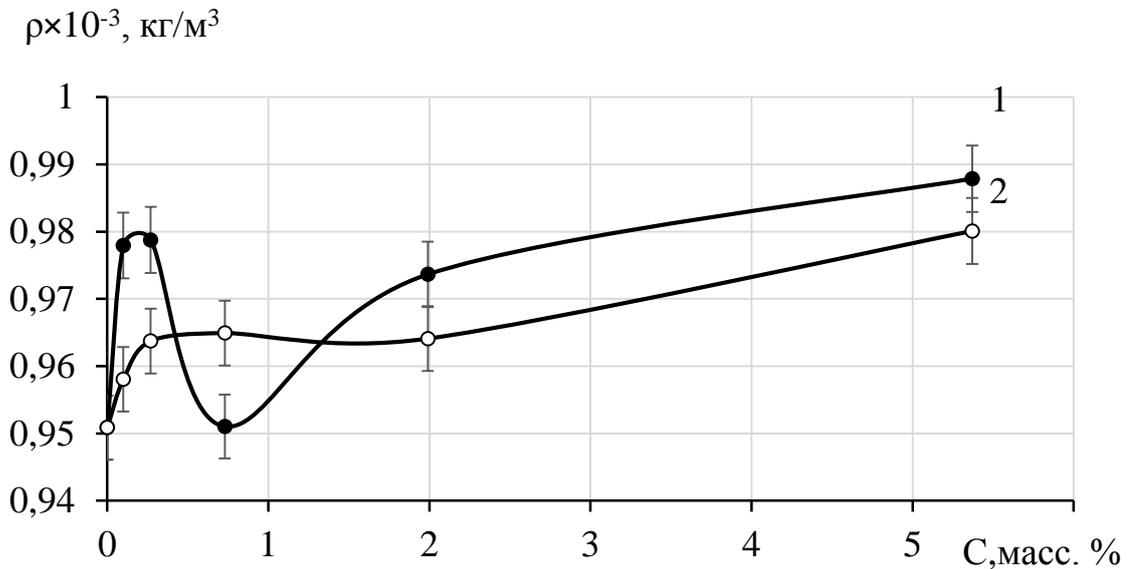


Рисунок 13 – Зависимость плотности СКИ-3 от концентрации частиц: 1 – сажи и 2 – алюминия

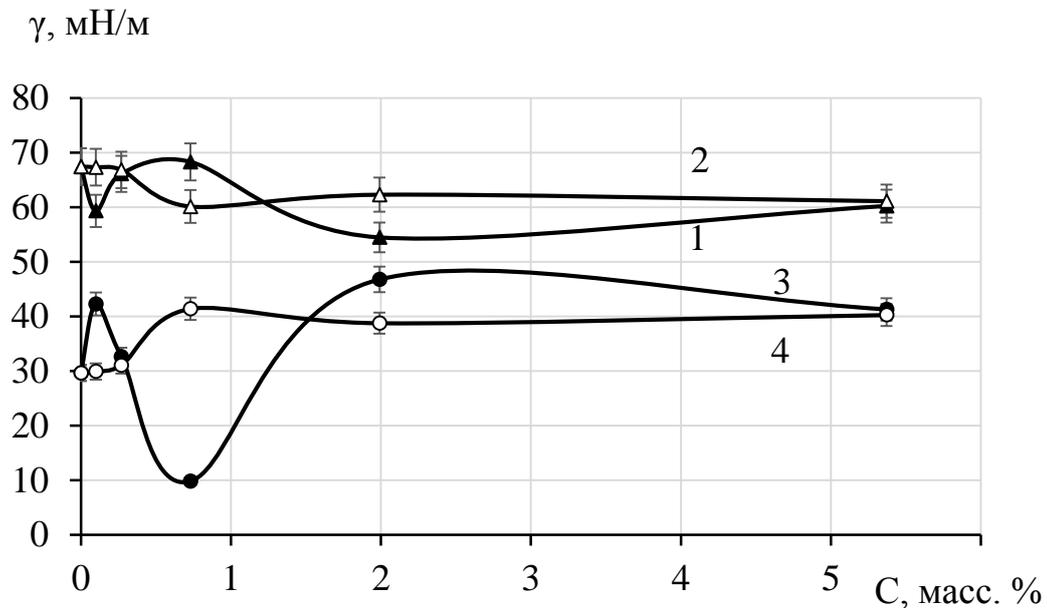


Рисунок 14 – Зависимость поверхностного натяжения 100 масс. % СКИ-3 от концентрации частиц сажи (кривые –1, 3) и алюминия (кривые –2, 4) на границах «твердое тело – пар» (1, 2) и «твердое тело – жидкость» (3,4)

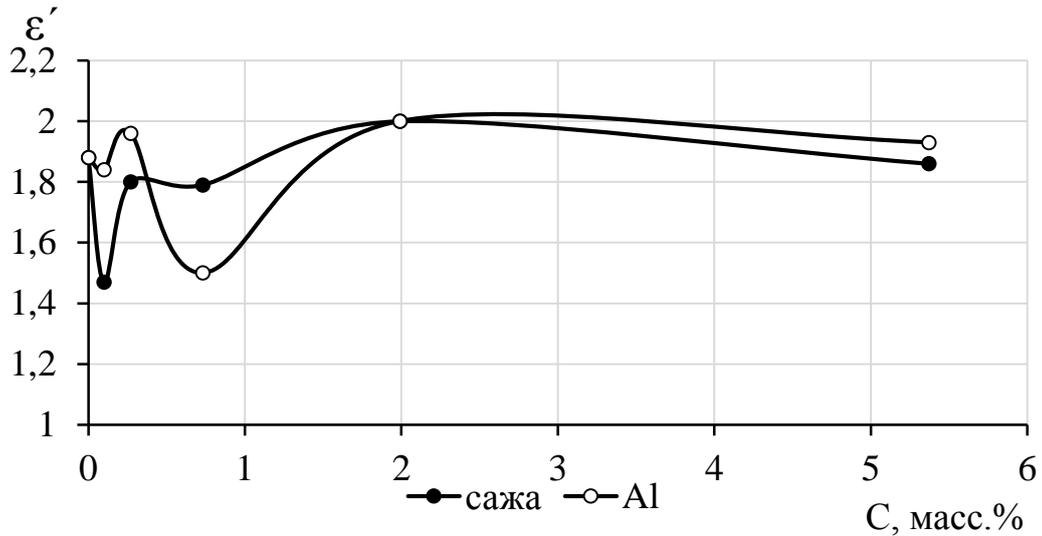


Рисунок 15 – Зависимости диэлектрической проницаемости для композитов на основе 80 масс. % СКИ-3 + 20 масс. % ПЭНП от концентрации частиц

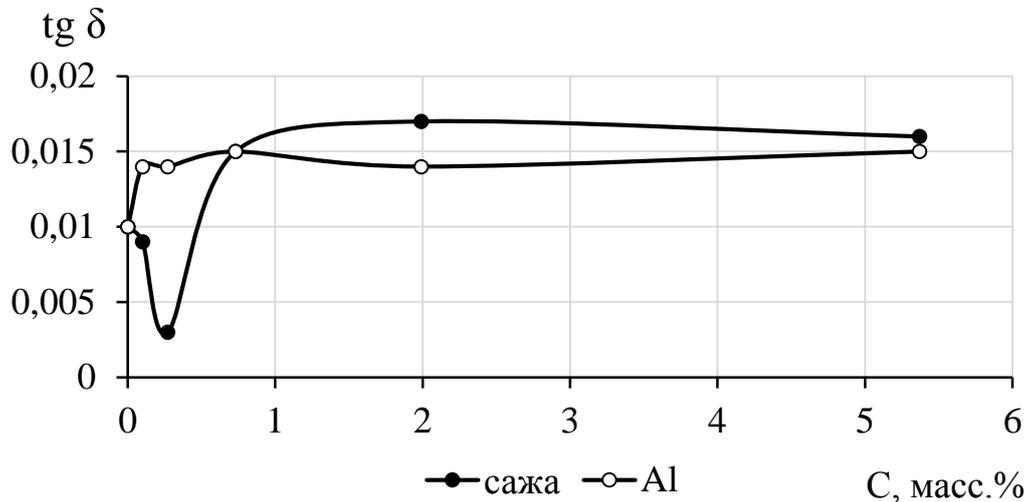


Рисунок 16 – Зависимости тангенса угла диэлектрических потерь для композитов на основе 80 масс. % СКИ-3 + 20 масс. % ПЭНП от концентрации частиц

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

Как видно из рисунков 12-16 при малых концентрациях наиболее существенные изменения в смеси кристаллизующихся СКИ-3 с ПЭНП связаны с присутствием 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 показало наличие нескольких максимумов на кривой σ – T (рисунки 17, 18), что подтверждает гетерогенность объектов исследования и наличие в них сложных структурных образований.

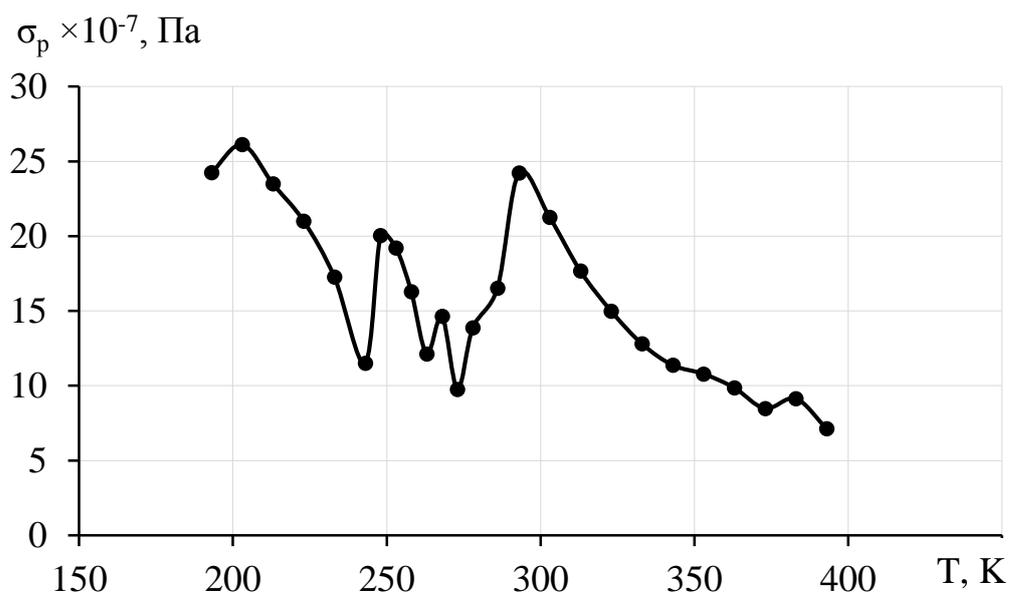


Рисунок 17 – Температурная зависимость напряжения при разрушении смеси 80 масс. % СКИ-3+ 20 масс. % ПЭНП

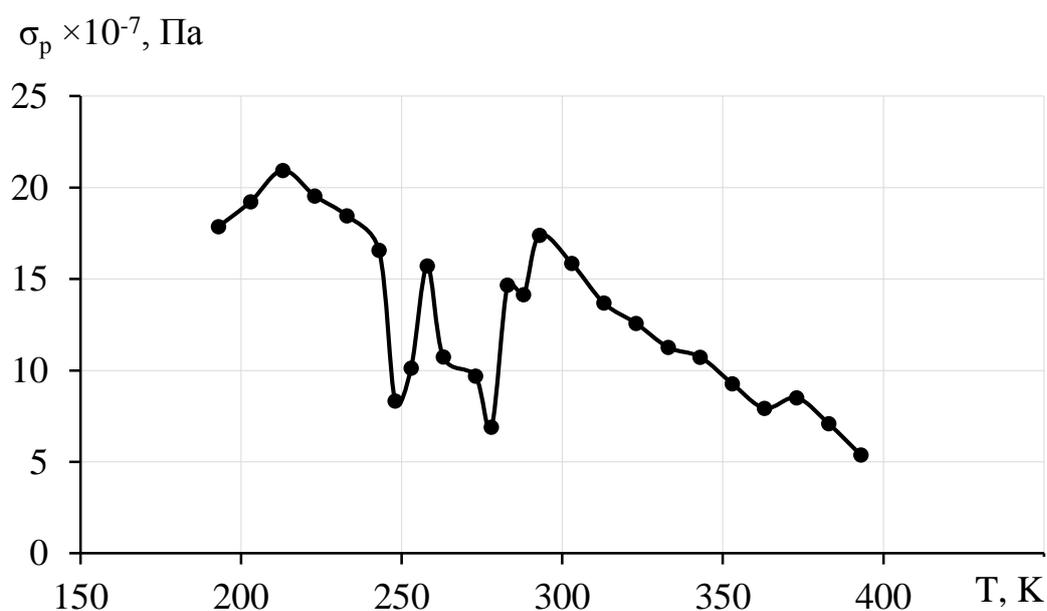


Рисунок 18 – Температурная зависимость напряжения при разрушении композита 80 масс. % СКИ-3+ 20 масс. % ПЭНП+ 0,1 масс. % сажи

В пятой главе приводится теоретический анализ полученных экспериментальных данных. 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 (рисунок 19). Аналогичная картина наблюдается и для композитов, наполненных частицами алюминия.

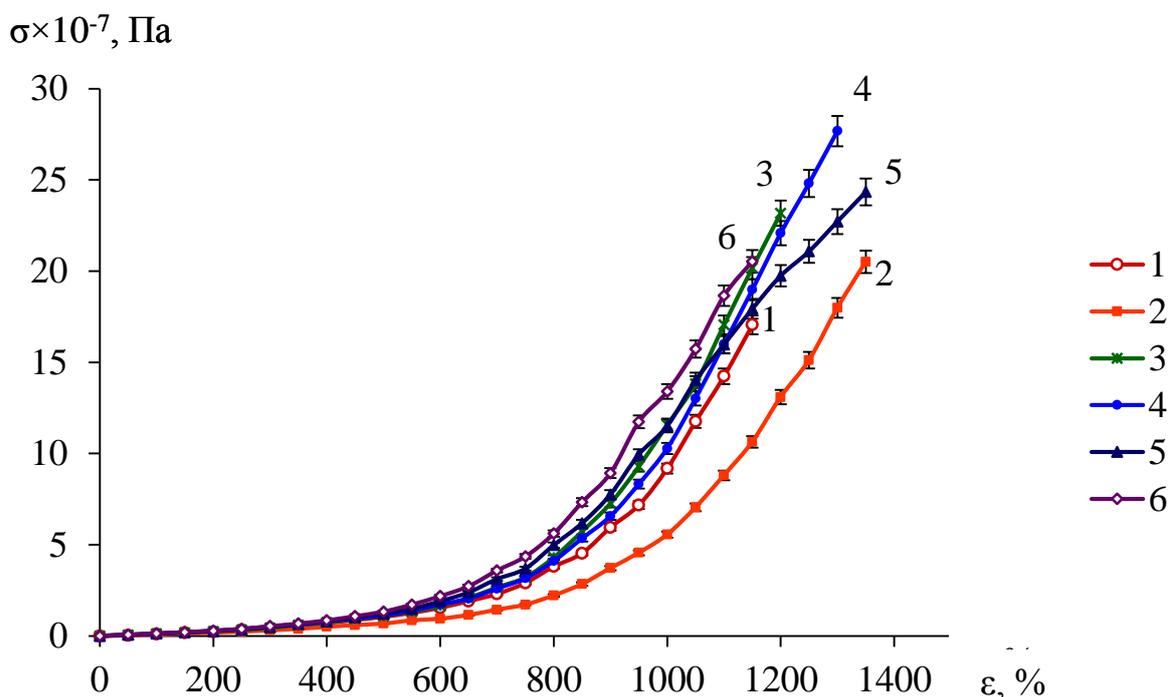


Рисунок 19 – Зависимость σ от ε для СКИ-3 (100%) при концентрации сажи: 1 – 0%; 2 – 0,1%; 3 – 0,271%; 4 – 0,73%; 5 – 1,99%, 6 – 5,37% по массе

Усиление композитов наночастицами зависит не только от природы и концентрации частиц, но и от полимерной матрицы, то есть 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.

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 % (начало резкого подъема разрушающего напряжения), и фиксировали в этом положении. По результатам падения напряжения со временем строили релаксационные кривые, на которых наблюдаются перегибы, связанные, по-видимому с ориентационной кристаллизацией (рисунок 20). 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 кристаллизации СКИ-3.

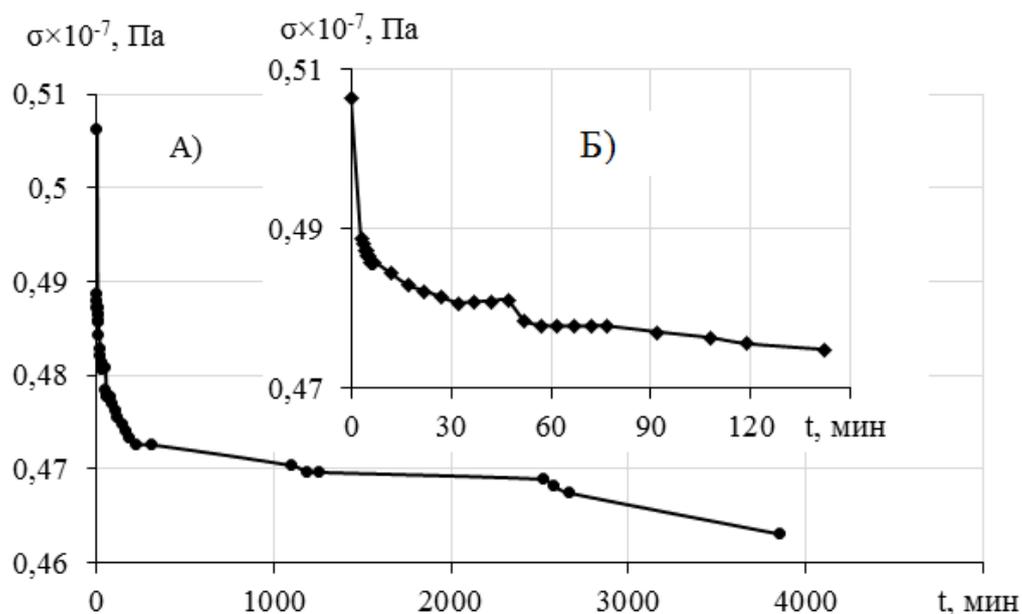


Рисунок 20 – Релаксация напряжения композита СКИ-3 + 0,1 масс. % Al, растянутого на 500 % ((Б) увеличенный фрагмент графика (А))

При концентрации 0,27 масс. % перегиб наблюдается после 1 часа, а при концентрации 5,37 масс. % алюминия резких скачкообразных перегибов вообще не наблюдается, напряжение уменьшается плавно (рисунок 21). Возможно, увеличение концентрации наночастиц приводит к их агломерации, уменьшению удельной поверхности и соответственно к сокращению количества центров кристаллизации.

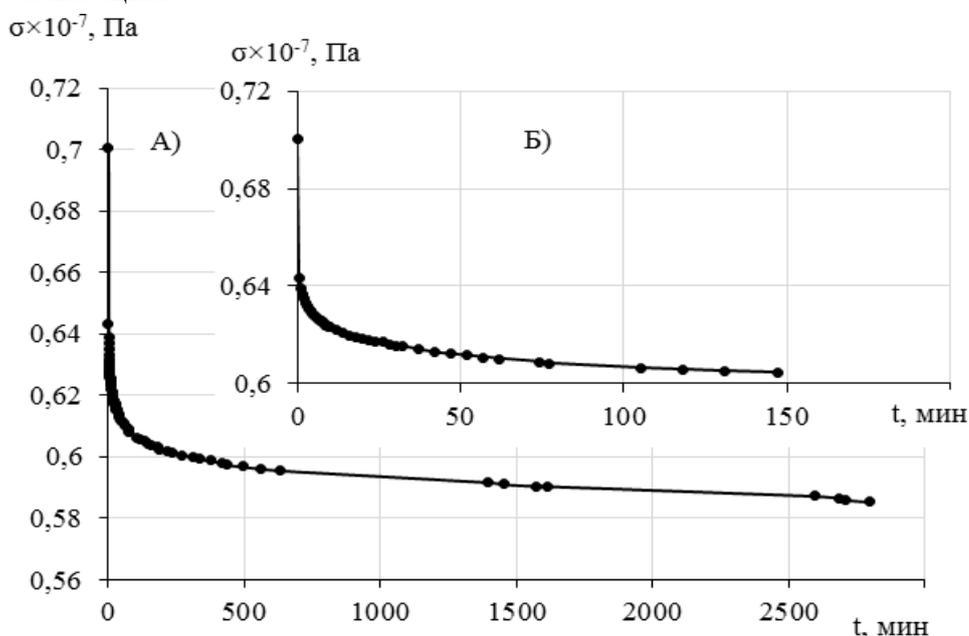


Рисунок 21 – Релаксация напряжения композита СКИ-3 + 5,37 масс. % Al, растянутого на 500 % ((Б) увеличенный фрагмент графика)

Статистическая обработка и подбор функциональных зависимостей σ от ε осуществлялась методом наименьших квадратов. Для нахождения оптимальных параметров a_0, a_1, \dots, a_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 рисунке 22. Коэффициент дисперсии равен 0,99.

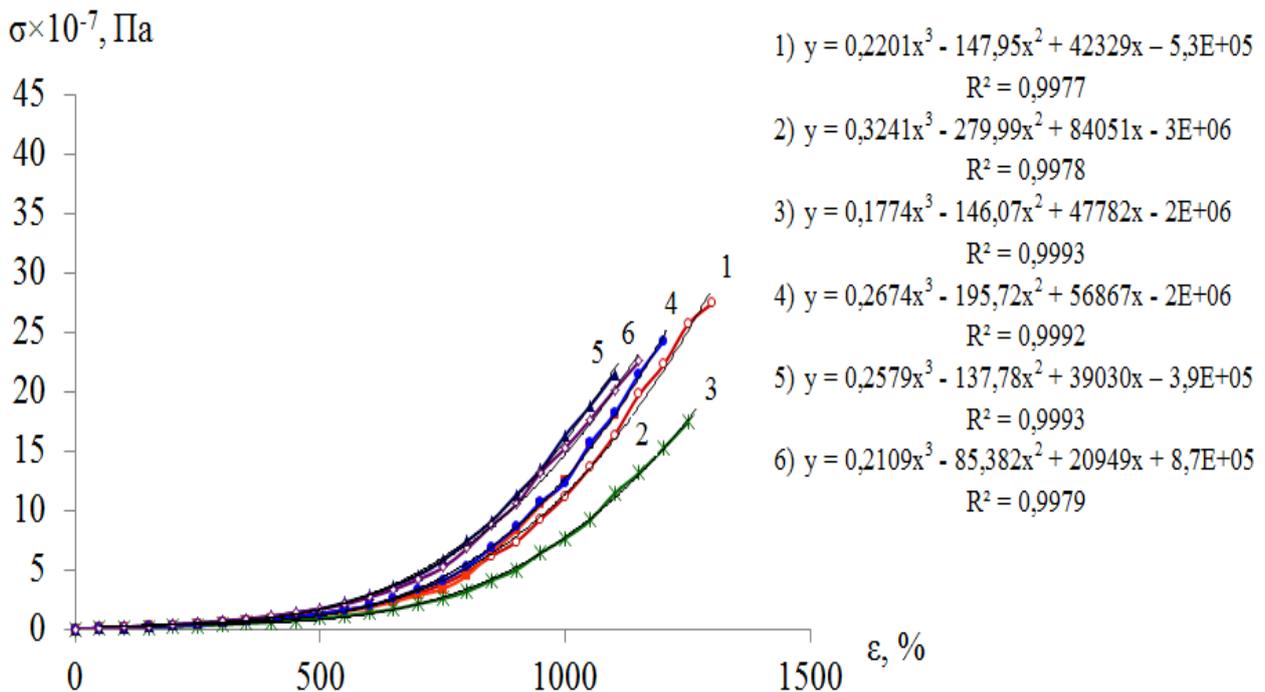


Рисунок 22 – Зависимости напряжения (σ) от деформации (ε) для смеси 95 масс. % СКИ-3 + 5 масс. % ПЭНП при концентрации частиц алюминия: 1- 0 масс. %; 2 – 0,1 масс. %; 3 – 0,27 масс. %; 4 – 0,73 масс. %; 5 – 1,99 масс. %; 6 – 5,37 масс. %

Подбирая полиномы методом наименьших квадратов и интегрируя их по формуле Ньютона – Лейбница от 0 до точки разрыва, находили также удельную работу деформации A_p до разрушения для исследованных композитов.

Удельная работа разрушения, обладающая наиболее высокой чувствительностью к структурным изменениям, меняется не пропорционально концентрации компонентов, а проходит через экстремумы в области малых добавок наночастиц (таблицы 2, 3). Следовательно, различное соотношение компонентов по-разному влияет на структуру смеси.

Таблица 2 – Удельная работа разрушения в зависимости от концентрации частиц алюминия

Количество алюминия С, масс. %	Удельная Работа разрушения, 10^{10} , Дж/м ³		
	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

Таблица 3 – Удельная работа разрушения в зависимости от концентрации частиц сажи

Количество сажи С, масс. %	Удельная Работа разрушения, 10^{10} , Дж/м ³		
	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

ВЫВОДЫ

1. Малые добавки наноразмерных частиц до 5 масс. % оказывают существенное влияние на структуру и свойства композитов кристаллизующихся полимеров.
2. С помощью сканирующего электронного микроскопа обнаружено, что частицы алюминия распределяются по межфазной границе.
3. По данным дифференциальной сканирующей калориметрии впервые установлено, что частицы алюминия проявляют нуклеирующее действие на изопреновый эластомер и повышают степень кристалличности полимерных

композитов.

4. 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 %.
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 зависимостей $\varepsilon' = \varepsilon'(C)$, $\rho_v = \rho_v(C)$, 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.

Основные результаты диссертации изложены в следующих публикациях:

1. Тхакахов, Р.Б. Процессы разрушения и релаксации саженаполненных 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.
2. Аль Хауляни, Я.Ф.М. Деформационно-прочностные свойства полимерных композиций на основе СКИ-3 и ПЭНП, наполненных наноразмерными частицами (статья) / Я.Ф.М. Аль Хауляни, А.Г. Пшихачев, Е.М. Жазаева, Л.В. Барагунова, А.А. Каширгов, Р.Б. Тхакахов // Пластические массы. – М., 2014. – №1-2. С. 39-41.
3. 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.
4. Жазаева, Е.М. Морфология и прочность композитов на основе изопренового эластомера и полиэтилена, модифицированных наполнителями различной природы / Е.М. Жазаева, Я.Ф.М. Аль Хауляни, Р.Б. Тхакахов, А.В. Шомахов // Пластические массы. – 2015. – № 3-4. – С. 35-38.
5. 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.

6. 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.

7. Пшихачев, А.Г. Влияние термообработки на прочностные характеристики эластомера СКН-26, наполненного наноразмерными частицами сажи / А.Г. Пшихачев, Е.М. Жазаева, Я.Ф.М. Аль Хауляни // Материалы международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. Перспектива–2013. – Нальчик, 2013. – С. 152-156.

8. Жазаева, Е.М. Влияние частиц алюминия на структуру, плотность и деформационно-прочностные характеристики смеси СКИ-3 и ПЭНП (тезис) / Е.М. Жазаева, Я.Ф.М. Аль Хауляни, Р.Б. Тхакахов // Химия: состояние, перспективы развития. Материалы международной научно-практической конференции. Грозный. 2014. С. 18-23.

9. Жазаева, Е.М. Эффективность модификации смесей изопренового каучука и полиэтилена наночастицами алюминия и сажи (тезис) / Е.М. Жазаева, Я.Ф.М. Аль Хауляни, Р.Б. Тхакахов // Новые полимерные композиционные материалы. Материалы X Международной научно-практической конференции. Нальчик, 2014. С.113-118.

10. Жазаева, Е.М. Полимерные нанокомпозиты на основе изопренового эластомера и полиэтилена с частицами сажи и алюминия / Е.М. Жазаева, Я.Ф.М. Аль Хауляни, А.Г. Пшихачев, А.А. Каширгов, Р.Б. Тхакахов // Труды международного междисциплинарного симпозиума. Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовые переходы. – Пос. Южный, 2014. – С. 135-138.

11. Тхакахов Р.Б. Особенности разрушения нанонаполненных композитов на основе кристаллизующихся полимеров / Р.Б. Тхакахов, Е.М. Жазаева, Я.Ф.М. Аль Хауляни, А.Г. Пшихачев, А.В. Шомахов, Ф.М. Бжихатлова, А.Х. Кумыков // Микро- и нанотехнологии в электронике. Материалы VII Международной научно-технической конференции. – Нальчик, 2015. – С.138-142.

12. Аль Хауляни, Я.Ф.М. Особенности кристаллизации и релаксации напряжения эластомера СКИ-3, наполненного частицами алюминия / Я.Ф.М. Аль Хауляни, Е.М. Жазаева, Р.Б. Тхакахов // Новые полимерные композиционные материалы. Материалы XII Международной научно-практической конференции. – Нальчик, 2016. – С.24-29.

13. Шомахов, А.В. Влияние природной органоглины («нальчикин») на структуру и прочность смесей на основе кристаллизующихся полимеров / А.В. Шомахов, Я.Ф.М. Аль Хауляни, Р.Б. Тхакахов // Computational nanotechnology. – 2016. – №3. – С. 242-249.