

На правах рукописи

Жазаева Елена Мустафаевна

**ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА
МАКРОСКОПИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СМЕСЕЙ
ПОЛИМЕРОВ**

02.00.06 – высокомолекулярные соединения

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

НАЛЬЧИК - 2015

Работа выполнена на кафедре физики наносистем ФГБОУ ВПО 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, заведующий кафедрой
теоретической физики

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

Защита диссертации состоится « 4 » июня 2015 г. в 13.00 ч. на заседании диссертационного совета Д 212.076.09. при ФГБОУ ВПО «Кабардино-Балкарский государственный университет 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 ФГБОУ ВПО «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х. М. Бербекова» <http://diser.kbsu.ru>

Автореферат разослан

«___» апреля 2015 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета

Борукаев Т.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. В настоящее время полимерные композиты широко применяются в промышленности. Создание новых материалов путем смешения разных компонентов более экономичный процесс нежели синтезирование новых полимеров.

подавляющее большинство полимерных смесей являются термодинамически несовместимыми и образуют неравновесные гетерогенные системы, состоящие из фаз отдельных компонентов и межфазного слоя, а в случае смесей кристаллизующихся полимеров существуют дополнительные межфазные области между кристаллическими и аморфными частями полимеров. Различные физические воздействия на такую сложную систему оказывают влияние на структуру, а значит и свойства материала. Одним из таких методов физического воздействия является термическая обработка полимерных смесей.

В работах В.Е. Гуля, Ю.В. Зеленева, А.М. Арьева, С.Н. Колесова с сотрудниками изучено влияние термической обработки на структуру, температуры стеклования и плавления, электрофизические, механические свойства полимеров разных классов. Ими показано, что температурное воздействие меняет надмолекулярную структуру полимеров, что отражается на их макроскопических характеристиках. Однако влияние термической модификации на смеси полимеров изучено недостаточно.

Представляет интерес проблема взаимосвязи термической модификации структуры с изменениями физических свойств смесей полимеров разных классов. А. Е. Чалых с сотрудниками изучали влияние термообработки на диффузию компонентов в смеси, а Ю.В. Зеленев с сотрудниками исследовали влияние термической обработки на процессы релаксации на примере смеси изопренового каучука (СКИ) с полипропиленом (ПП) при соотношении компонентов 4:1 по массе. Тем не менее, нет информации о воздействии различных режимов термообработки на морфологию и механические характеристики полимерных композиций в широком интервале концентраций компонентов, что очень важно, так как с изменением концентрации компонентов свойства полимерных композиций меняются не аддитивно.

Цель работы: выявление особенностей влияния различных режимов термообработки на морфологию и механические свойства полимерных композитов на основе полярных полимеров и систем кристаллизующихся полимеров с различной эффективной гибкостью макромолекул.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи.

- физическая модификация объектов исследования;
- изучение морфологии термообработанных полимерных композитов прямыми методами исследования;
- исследование плотности, прочностных свойств термически модифицированных композитов и анализ диаграмм напряжение – деформация;

- изучение динамических механических характеристик термообработанных смесей полимеров в широком интервале температур;
- расчёт удельной работы деформации при разрушении полимерных композитов до и после термообработки.

Объекты исследований. В качестве объектов исследования были выбраны серии образцов смеси на основе поливинилхлорида (ПВХ) и бутадиен-акрилонитрильного эластомера (СКН) с содержанием нитрильных групп CN 18, 26, 40 моль. % и смеси кристаллизующихся полиэтилена низкой плотности (ПЭНП) с диеновым каучуком (СКД-35), а также наполненного наноразмерными частицами сажи СКН-26. Концентрация компонентов менялась в широком интервале.

Научная новизна:

- впервые установлено, что длительная выдержка при температуре выше температуры стеклования поливинилхлорида смеси с совместимыми компонентами ПВХ/СКН-40 способствует дальнейшему взаимопроникновению компонентов, а с несовместимыми компонентами ПВХ/СКН-26, ПВХ/СКН-18 – ведет к расслоению смеси и структурированию отдельных компонентов;
- обнаружено, что в зависимости от термообработки и концентрации компонентов происходит изменение структуры кристаллизующихся компонентов в смеси;
- выявлено, что при температуре обработки композитов выше температуры стеклования термопластов зависимости поверхностных и деформационно-прочностных характеристик носят нелинейный характер от времени выдержки;
- статистическими методами получена зависимость напряжения от деформации и рассчитана удельная работа деформации на разрушение термообработанных композитов.

Практическая значимость. Установленные закономерности зависимости физических свойств от термической обработки смесей на основе аморфных ПВХ с СКН, и кристаллизующихся СКД с ПЭНП, а также дисперсно-наполненного СКН-26 различным количеством сажи могут быть эффективно использованы при разработке новых материалов на основе полимерных композитов и подборе оптимальных режимов термообработки.

Положения, выносимые на защиту:

- под действием термообработки в смесях полимеров происходит взаимопроникновение совместимых компонентов друг в друга, а смеси с несовместимыми компонентами расслаиваются;
- физическая модификация и изменение соотношений компонентов в смеси приводят к отклонению от аддитивности концентрационных зависимостей деформационно-прочностных характеристик композитов на основе полимеров разных классов;
- термообработка повышает прочность полимерных композитов с совместимыми компонентами и понижает прочность смесей с

несовместимыми компонентами;

- в зависимости от термообработки и концентрации компонентов происходит изменение структуры кристаллизующихся компонентов в смеси;
- полученные функциональные зависимости напряжения от деформации до и после термообработки позволяют рассчитать удельную работу разрушения.

Обоснованность и достоверность полученных данных и выводов определяется комплексным подходом в изучении свойств термообработанных полимерных смесей, использованием современных экспериментальных и математических методов, согласованностью результатов, полученных экспериментально с теоретическими оценками.

Апробация работы. Основные результаты были представлены на: II, V, VI, VII, IX, X Международных научно-практических конференциях «Новые полимерные композиционные материалы» (Нальчик, 2005, 2009, 2010, 2011, 2013, 2014); конгрессе «Малый полимерный конгресс» (Москва, 2005); XXVI Международной конференции «Композиционные материалы в промышленности» (Ялта, 2006); Всероссийской научной конференции студентов и молодых ученых «Перспектива–2006», «Перспектива–2007» (Нальчик, 2006, 2007); XVI Российской молодежной конференции, посвященной 85-летию со дня рождения профессора В.П. Кочергина «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Екатеринбург, 2006); II Международном семинаре «Теплофизические свойства веществ (Навстречу LAM 13: жидкие металлы и сплавы, наносистемы)» (Нальчик, 2006); III, VII Санкт-Петербургских конференциях молодых ученых с международным участием «Современные проблемы науки о полимерах» (Санкт-Петербург, 2007, 2011); I, II Международных научно-технических конференциях «Наноструктуры в полимерах и полимерные нанокompозиты» (Нальчик, 2007, 2008); IV Всероссийской научной конференции молодых ученых «Наука и устойчивое развитие» (Нальчик, 2010), Международной научно-практической конференции «Химия: состояние, перспективы развития» (Грозный, 2014).

Личный вклад автора заключается в непосредственном участии в определении цели и формулировании задач исследования, планировании и проведении экспериментов, обработке экспериментальных данных, обсуждении и анализе полученных результатов, подготовке публикаций и докладов. Соавторы публикаций участвовали в обсуждении полученных результатов. Рентгеноструктурный анализ и инфракрасная спектроскопия объектов исследования проводились в ЦКП «Рентгеновская диагностика материалов» (КБГУ). Исследования методом дифференциальной сканирующей калориметрии – в лаборатории УНИИД (КБГУ). Математическое моделирование функциональной зависимости напряжения от деформации проводилось совместно с профессором кафедры вычислительной математики Ошхуновым Муаедом Музафаровичем.

Публикации. Основное содержание диссертации изложено в 35 работах, включая 9 статей в журналах, рекомендованных ВАК и 2 патента на изобретение.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, выводов и списка использованной литературы. Работа изложена на 158 страницах машинописного текста, содержит 86 рисунков и 3 таблицы, список литературы включает 203 наименований.

Работа выполнена в соответствии с планом научно-исследовательских работ, проводимых ФГБОУ ВПО КБГУ им. Х.М. Бербекова по темам: «Исследование влияния наноструктурной морфологии на макроскопические характеристики полимер-полимерных композиций». Источник финансирования: АВЦП Мин. обр. и науки. 2006 – 2008гг. «Модификация полярных и не полярных эластомеров наноразмерными частицами органической и неорганической природы». Грант № П 997. Срок выполнения: 2009 – 2011 гг. Источник финансирования: ФЦП.

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 структуре, физико-химическим свойствам полимерных композитов, а также термообработанных полимеров.

Во **второй главе** описываются характеристики объектов и методы исследования, режимы приготовления и термостатирования исследуемых композитов.

В качестве объектов исследования были выбраны серии образцов смеси на основе поливинилхлорида (ПВХ) и бутадиен-акрилонитрильного эластомера (СКН) с содержанием нитрильных групп CN 18, 26, 40 моль. % и смеси кристаллизующихся полиэтилена низкой плотности ПЭНП с бутадиеновым каучуком СКД-35, а также наполненного наноразмерными частицами сажи СКН-26. Концентрация компонентов менялась в широком интервале.

Композиции были приготовлены на лабораторном смесительно-валковом оборудовании с последующим прессованием при температуре 418 К и давлении 100 атм. Полученные образцы смесей термостатировались при температуре 393 К выше температуры стеклования компонентов в течение длительного времени, затем часть образцов мгновенно охлаждали со скоростью 5 град/с в жидком азоте (закалка), а часть – медленно со скоростью 0,03 град/с (отжиг).

Третья глава посвящена результатам исследования воздействия различных режимов термообработки на морфологию, поверхностные и механические свойства смесей аморфных полимеров ПВХ/СКН-40,

ПВХ/СКН-26, ПВХ/СКН-18, а также СКН-26, наполненного малыми добавками наноразмерных частиц сажи.

В результате механического смешения полимеров в вязкотекучем состоянии образуются микронеоднородные системы. Под действием термообработки происходит взаимопроникновение совместимых компонентов, увеличение толщины переходного слоя, что приводит к формированию морфологии. Изменение рельефа поверхности наблюдается на топографиях поверхности, полученных атомно-силовым микроскопом. Термообработка смеси с совместимыми компонентами ПВХ/СКН-40 приводит к повышению рельефности поверхности. После отжига высота шероховатости поверхности увеличивается от 300 до 700 нм. Наблюдается также небольшое увеличение шероховатости после закалки. Под действием термообработки полярные нитрильные группы СКН и атомы хлора ПВХ уходят в глубь смеси, формируя морфологию как в объеме, так и на поверхности. У смесей с несовместимыми компонентами ПВХ/СКН-26 (рисунок 1), ПВХ/СКН-18 поверхность разглаживается после отжига, происходит процесс частичного «разделения» компонентов, и высота шероховатостей уменьшается от 800 до 400 нм. Закалка образцов приводит к еще большему сглаживанию рельефа до 80 нм.

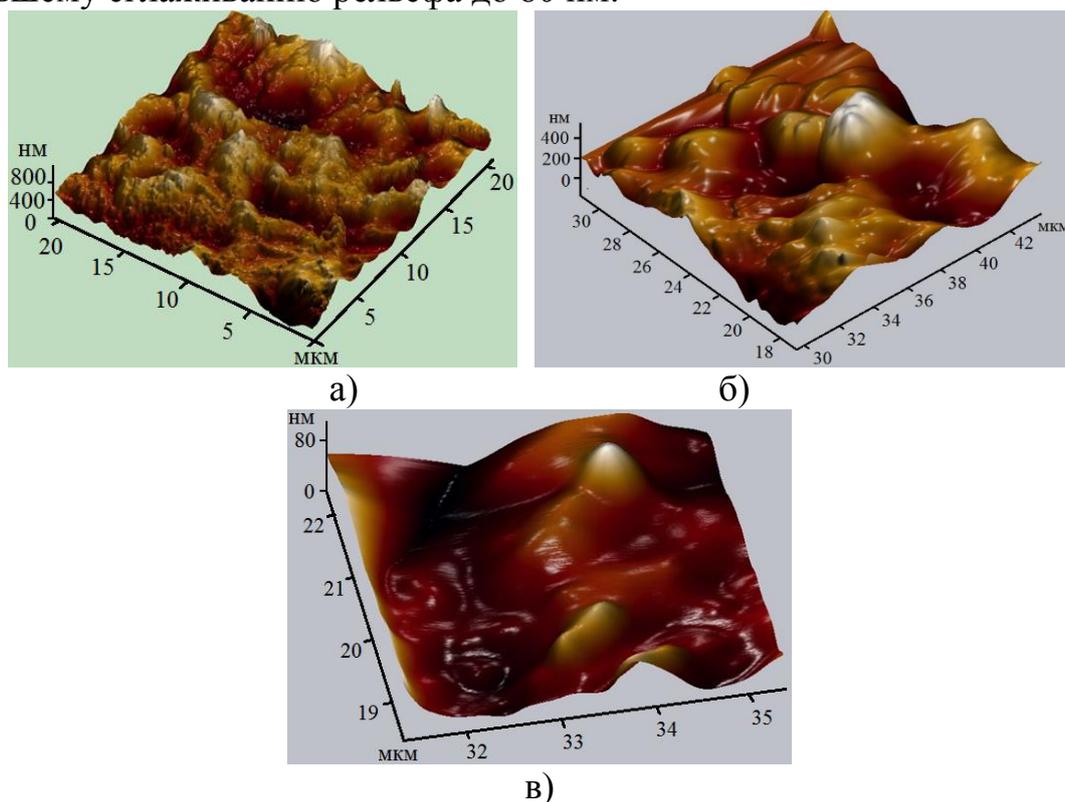


Рисунок 1 – Топография поверхности в формате 3D АСМ-изображения образцов смесей полимеров ПВХ/СКН-26 (соотношение компонентов 1:1): а) до термообработки; термостатированных в течение 4 часов при температуре 393 К с последующим охлаждением со скоростью б) 0,03 град/с и в) 5 град/с

Из данных рентгеноструктурного анализа и инфракрасной спектроскопии следует, что термообработка не приводит к образованию

кристаллических фаз или новых химических связей в смесях ПВХ/СКН, меняется только морфология, которая отражается на механических свойствах полимерных композитов.

На рисунке 2 приведены зависимости прочности от концентрации компонентов до и после термообработки. Каждая точка это среднее из двадцати испытанных образцов. Прочность смеси 70 масс. % ПВХ + 30 масс.% СКН-40 значительно увеличивается после закалки, а после отжига уменьшается, и эта разница в прочности увеличивается с увеличением времени выдержки (рисунок 2). При данной концентрации компонентов объемные доли ПВХ и СКН-40 примерно равны, поэтому при смешении в расплаве образуются непрерывные фазы. Закалка, фиксирует флуктуационную, неравновесную, разрыхленную структуру и приводит к появлению больше свободного объема, необходимого для движения кинетических единиц при деформации. В смесях 50 масс. % ПВХ + 50 масс. % СКН-40 наблюдается повышение прочности после отжига. При данной концентрации объемное содержание эластомера больше чем объемная доля термопласта и взаимопроникновение компонентов, происходящее при отжиге совместимых смесей, приводит к упрочнению эластомера термопластом.

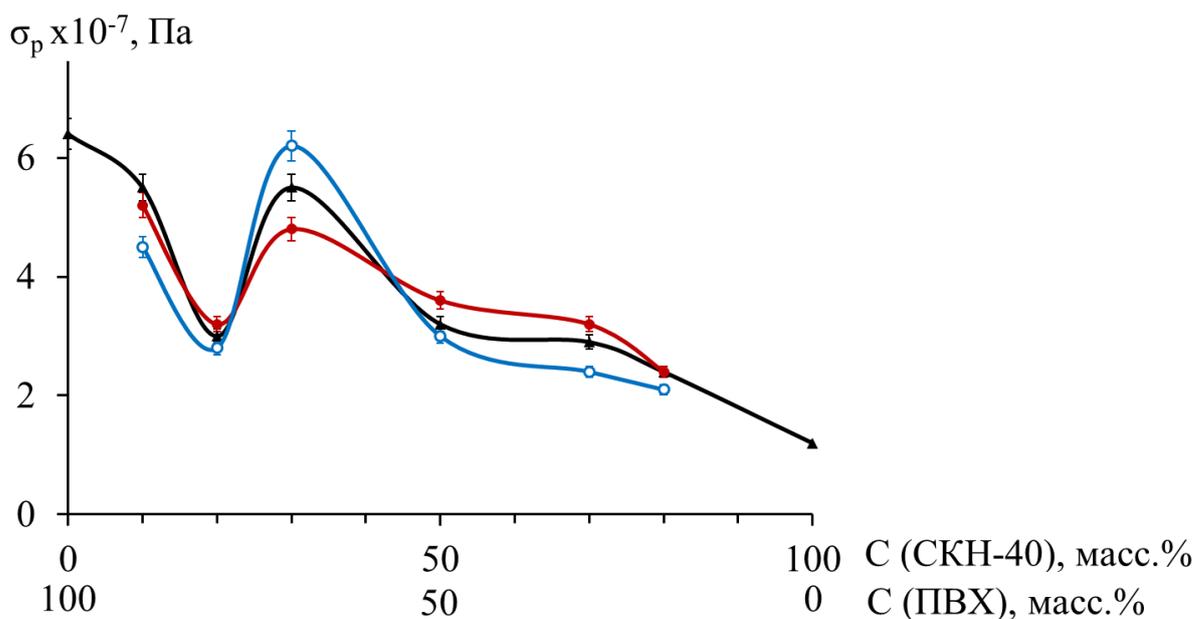


Рисунок 2 – Зависимость разрушающего напряжения (σ_p) от концентрации (С) компонентов смеси ПВХ/СКН – 40 для исходных образцов (▲), термостатированных в течение 4 часов с последующим охлаждением со скоростью 0,03 град/с (●) и 5 град/с (○)

В.Е. Гуль с сотрудниками наблюдали, что для чистых полимеров прочность исходных образцов выше прочности отожженных и ниже закаленных. Однако большинство исследованных нами полимерных композитов не подчиняются такой закономерности.

Деформационно-прочностные свойства композитов ПВХ/СКН-26 ПВХ/СКН-18 под действием термообработки снижаются по сравнению с

образцами до термообработки. Под действием температуры происходит расслоение несовместимых компонентов смеси, которое приводит к ухудшению прочностных характеристик. В композите с содержанием 20 масс. % ПВХ + 80 масс. % СКН-26 наблюдается увеличение прочности после термообработки, что возможно связано со снятием напряжений и структурированием компонентов.

Исследование изменения плотности до и после термообработки показало, что плотность повышается после термообработки смеси с совместимыми компонентами ПВХ/СКН-40, особенно, у образцов, охлажденных со скоростью 0,03 град/с. Это свидетельствует о взаимопроникновении совместимых компонентов смеси ПВХ/СКН-40 под действием термообработки. У смесей с несовместимыми компонентами ПВХ/СКН-26 и ПВХ/СКН-18 плотность уменьшается после термической обработки. Смеси разрыхляются за счет разделения компонентов и уменьшения межфазного слоя.

Изучение релаксационных процессов полимерных композиций ПВХ/СКН-18, ПВХ/СКН-40 показало, что на кривой зависимости тангенса механических потерь проявляются три максимума (рисунки 3, 4). Низкотемпературный максимум, проявляющийся в области температур 255 К соответствует температуре стеклования эластомера СКН-18. Рост тангенса угла механических потерь при температуре 345 К связан с температурой стеклования ПВХ (рисунок 3).

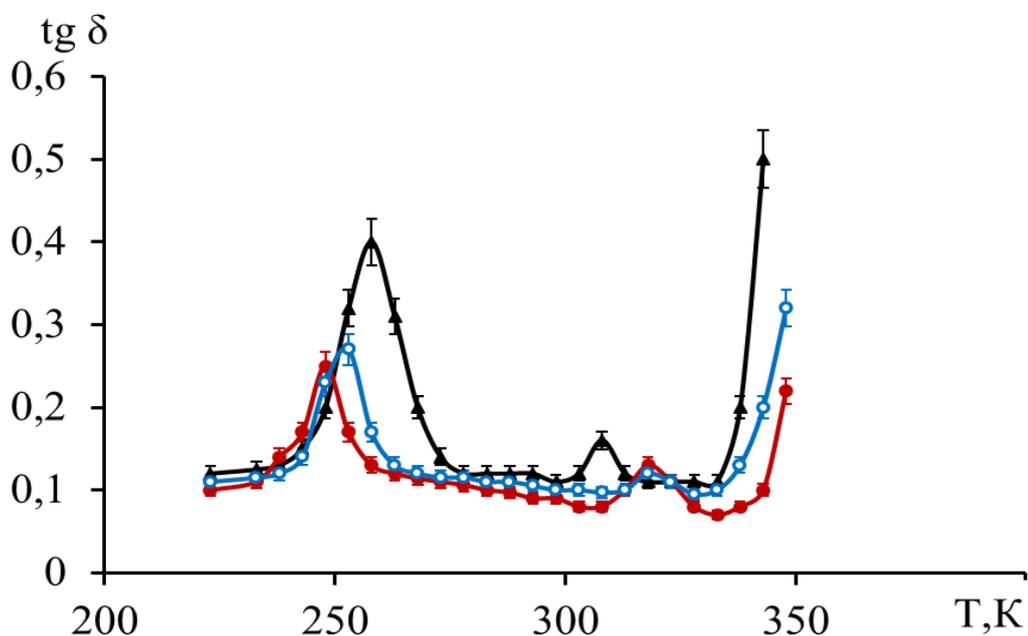


Рисунок 3 – Зависимость тангенса угла механических потерь от температуры для образцов смеси 80 масс. % ПВХ + 20 масс. % СКН-18 до термообработки (▲), термостатированных в течение 4 часов с последующим охлаждением со скоростью 0,03 град/с (•) и 5 град/с (◦)

Эти два максимума характеризуются α -процессами релаксации

отдельных компонентов. Промежуточный максимум, проявляющийся при температуре 310 К соответствует температуре активации сегментальной подвижности кинетических единиц в переходном слое.

Термическая обработка меняет морфологию композитов и тем самым меняет времена релаксации температурных переходов. После термообработки смеси ПВХ/СКН-18, низкотемпературный максимум, характеризующий подвижность кинетических единиц СКН-18 смещается в область более низких температур, а высокотемпературный, соответствующий ПВХ в область более высоких температур, близких к температурам стеклования отдельных компонентов. Площадь промежуточного максимума, характеризующая подвижность кинетических единиц в межфазном слое, уменьшается, что подтверждает предположение об уменьшении объемной доли межфазного слоя и расслоении несовместимых компонентов смеси ПВХ/СКН-18. На зависимостях динамического модуля упругости наблюдаются перегибы в областях температур стеклования ПВХ и СКН, а также в области температур, соответствующих подвижности кинетических единиц в межфазном слое.

В отличие от смеси ПВХ/СКН-18 у смеси с совместимыми компонентами ПВХ/СКН-40 под действием термообработки наблюдается следующая картина (рисунок 4): максимумы на зависимостях тангенса механических потерь от температуры, характеризующие области стеклования СКН-40 и ПВХ сближаются друг к другу и площадь под ними уменьшается.

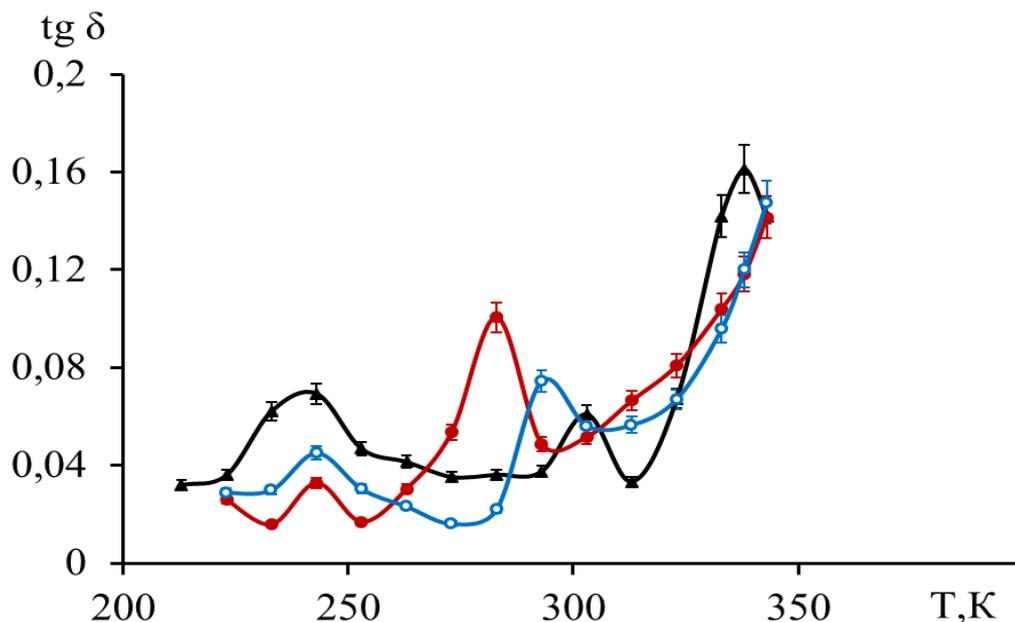


Рисунок 4 – Зависимость тангенса угла механических потерь от температуры для образцов смеси 80 масс. % ПВХ + 20 масс. % СКН-40 до термообработки (▲), термостатированных в течение 4 часов с последующим охлаждением со скоростью 0,03 град/с (●) и 5 град/с (○)

Площадь же под кривой промежуточного максимума значительно увеличивается, а сами максимумы смещаются в область более низких температур, особенно после медленного охлаждения образцов со скоростью

0,03 град/с, что свидетельствует о проникновении эластомера в термопласт и увеличении объемной доли межфазного слоя.

Для того чтобы понять, как влияет термообработка на полимерные композиты с низкомолекулярными наноразмерными частицами, эластомер СКН-26 был модифицирован малыми добавками сажи, средний размер частиц которой, по результатам теневой электронной микроскопии составляет 20-30 нм.

Введение активных наполнителей является важным фактором с точки зрения структурирования полимера. При небольшом содержании наполнителя в композите он сам не может образовывать структуры, пронизывающей весь объем полимера. Сажа энергетически неоднородна, обладает высокой адсорбционной способностью и модифицирует значительный слой полимера, образуя коагуляционную структуру. Это приводит к изменению надмолекулярной организации полимерной композиции, анизотропности вещества в межфазном поверхностном слое и возникновению межфазных напряжений. Длительный отжиг активизирует подвижность кинетических единиц, которые занимают энергетически выгодные положения. Исследование поверхностных характеристик саженасыщенного эластомера позволило установить, что изменение межфазного натяжения носит неаддитивный характер в зависимости от концентрации частиц. Поверхностное натяжение для образцов, охлажденных со скоростью 5 град/с выше, чем для образцов до термообработки и охлажденных со скоростью 0,03 град/с. По-видимому, при мгновенном охлаждении в жидком азоте компоненты в системе не успевают принять энергетически выгодные положения, происходит фиксация разрыхленной структуры, что приводит к повышению межфазного натяжения. Кривые зависимости $\gamma(C)$ имеют экстремальный характер в области малых добавок сажи, причем, на кривых разрывного напряжения от концентрации сажи в СКН-26 экстремумы повторяются.

Закалка эластомера с содержанием 0,271 масс. % сажи повышает прочность примерно на 40 %, что связано с эффектом малых добавок. Увеличение концентрации наполнителя до 5,37 масс. % приводит к небольшому понижению поверхностного натяжения и прочности. Однако под действием термической обработки разрывное напряжение возрастает. Длительная выдержка при температуре выше температуры стеклования полимера, по-видимому, залечивает микродефекты композитов и повышает деформационно-прочностные характеристики насыщенного каучука СКН-26.

В четвертой главе приводятся результаты исследований смеси кристаллизующихся полимеров ПЭНП с СКД-35.

Термостатирование при температуре 392 К и быстрое охлаждение со скоростью 5 град/с приводят к более гомогенной морфологии смеси 90 масс. % СКД-35 + 10 масс. % ПЭНП, чем после медленного охлаждения со скоростью 0,03 град/с (рисунок 5).

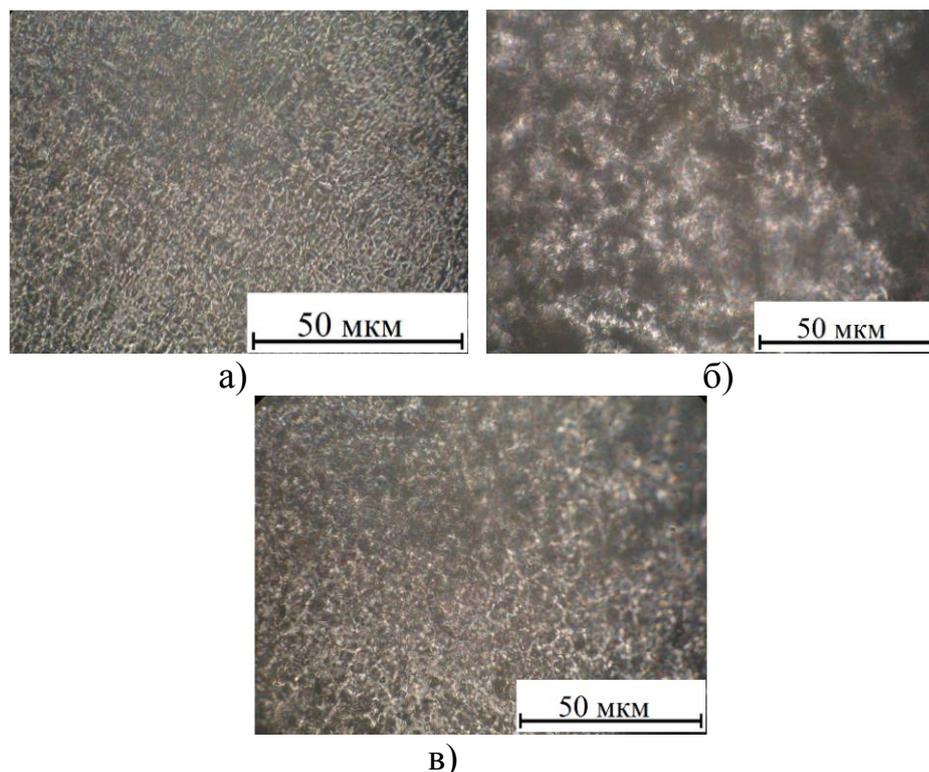


Рисунок 5 – Микрофотографии структуры смеси 90 масс. % СКД-35 + 10 масс. % ПЭНП: а) до термообработки; термостатированных в течение 4 часов при температуре 393 К с последующим охлаждением со скоростью: б) 0,03 град/с и в) 5 град/с

Данные рентгеноструктурного анализа и инфракрасной спектроскопии показывают, что в смеси ПЭНП/СКД-35 после закалки образуется мелкокристаллическая структура, а после отжига, происходит укрупнение кристаллических образований. В ИК-спектре каждого из структурных изомеров СКД (1,2-, цис-1,4- и транс-1,4-) имеется характеристическая полоса. Эти полосы лежат при следующих значениях волновых чисел: для 1,2-изомера при 910 см^{-1} , для транс-1,4-изомера при 967 см^{-1} , для цис-1,4-изомера вблизи 740 см^{-1} . Интенсивность полос, относящихся к 1,2-изомеру и транс-1,4-изомеру уменьшается после закалки и увеличивается интенсивность полосы цис-1,4-изомера, что обусловлено переходом одних изомеров в другие под действием термообработки.

Изменения кристаллической фазы ПЭНП наблюдаются также на полученных термограммах дифференциальной сканирующей калориметрии. Под действием термообработки пик плавления смещается в сторону более высоких температур, и становится более широким, выходящим на плато (рисунок 6). Степень кристалличности ПЭНП уменьшается от 53,79 для исходных образцов до 52,53 – для охлажденных со скоростью 5 град/с и 48,02 – для охлажденных со скоростью 0,03 град/с (таблица 1), и соответствующий вид термограмм ДСК после термообработки отличается от термограмм исходных образцов. При длительной выдержке при температуре 293К выше температуры плавления ПЭНП, формируются более совершенные кристаллы, что приводит к увеличению температуры плавления полиэтилена. У

отожжённых образцов пик плавления на ДСК термограмме более острый нежели у закаленных образцов (рисунок 6 кривая-2), что связано с укрупнением кристаллитов в процессе медленного охлаждения, а при охлаждении со скоростью 5 град/с кристаллиты не успевают объединяться в большие кристаллические образования.

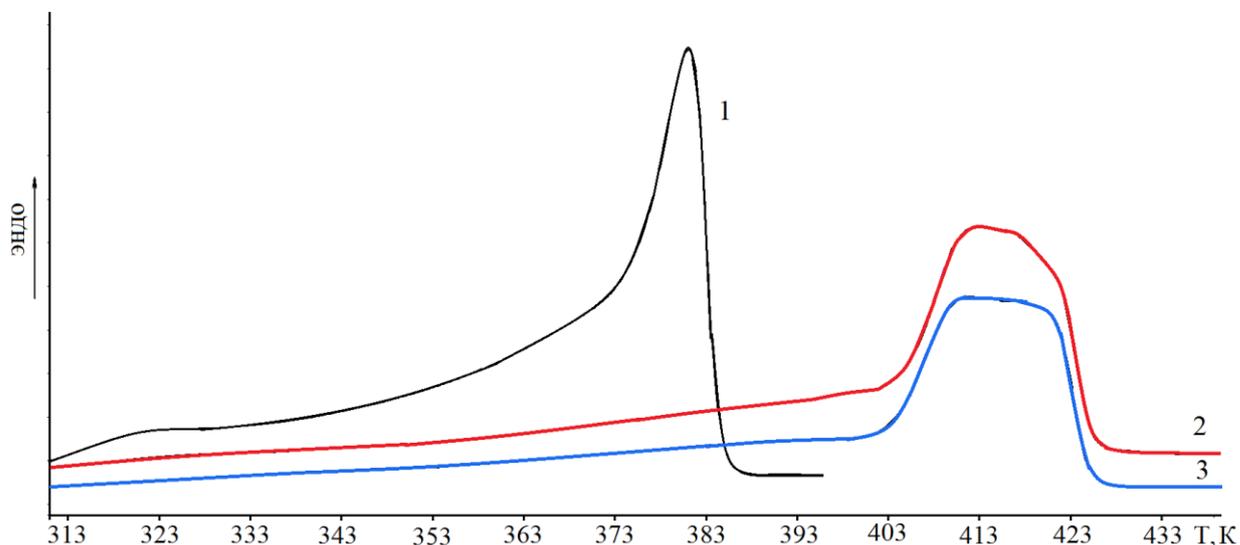


Рисунок 6 – Термограммы ДСК для образцов ПЭНП до термообработки (1), термостатированные в течение 4 часов с последующим охлаждением со скоростью 0,03 град/с (2) и 5 град/с (3)

Таблица 1 – Результаты обработки данных ДСК для смеси ПЭНП/СКД-35

Состав ПЭНП/ СКД-35	Температура плавления $T_{пл}$, К			Теплота плавления $\Delta H_{пл}$, кДж/кг			Степень кристалличности К, %		
	исход- ные	скорость охлаждения		исход- ные	скорость охлаждения		исход- ные	скорость охлаждения	
		0,03 град/с	5 град/с		0,03 град/с	5 град/с		0,03 град/с	5 град/с
100/0	108,1	140,1	138,8	157,6	140,7	153,9	53,79	48,02	52,53
50/50	106,9	107,7	107,2	88,6	91,75	91,44	30,23	31,31	31,2
10/90	106,3	107,8	104,8	12,2	3,7	5,8	4,16	1,26	1,98

В смесях ПЭНП/СКД-35 значительного смещения пика плавления полиэтилена в сторону высоких температур не наблюдается (рисунки 7, 8).

Внешне пики плавления образцов охлажденных со скоростью 5 град/с шире, чем пики плавления исходных образцов и охлажденных со скоростью 0,03 град/с (рисунки 6–8), это связано с образованием множества различных видов кристаллов при быстром охлаждении.

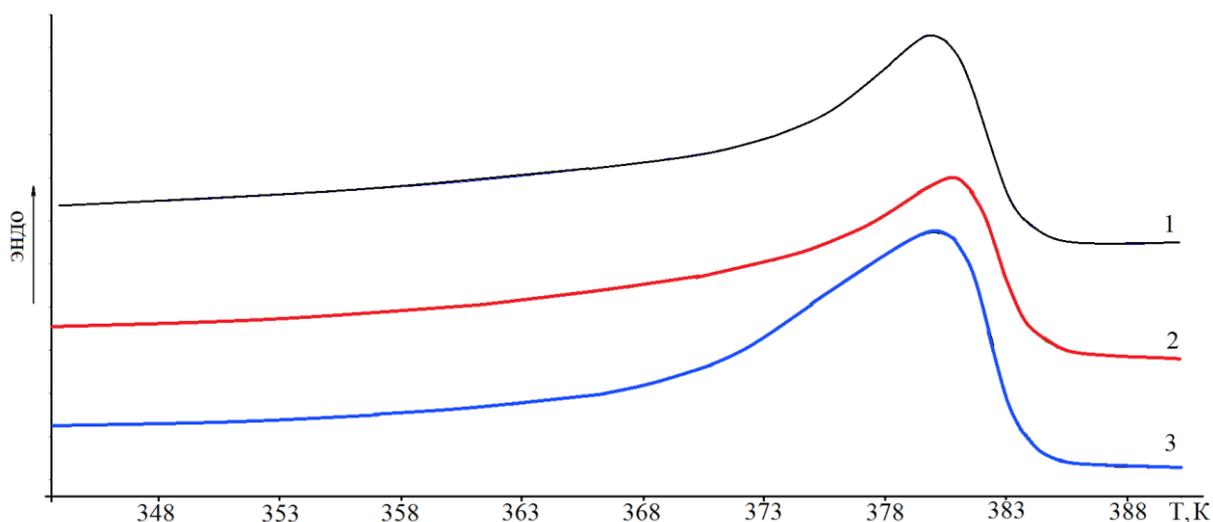


Рисунок 7 – Термограммы ДСК для образцов смеси 50 масс. % ПЭНП + 50 масс. % СКД-35 до термообработки (1), термостатированные в течение 4 часов с последующим охлаждением со скоростью 0,03 град/с (2) и 5 град/с (3)

При преобладании каучука степень кристалличности уменьшается после термообработки, что свидетельствует об аморфизации смеси, т.к. молекулы каучука препятствуют образованию кристаллов ПЭНП (рисунок 8).

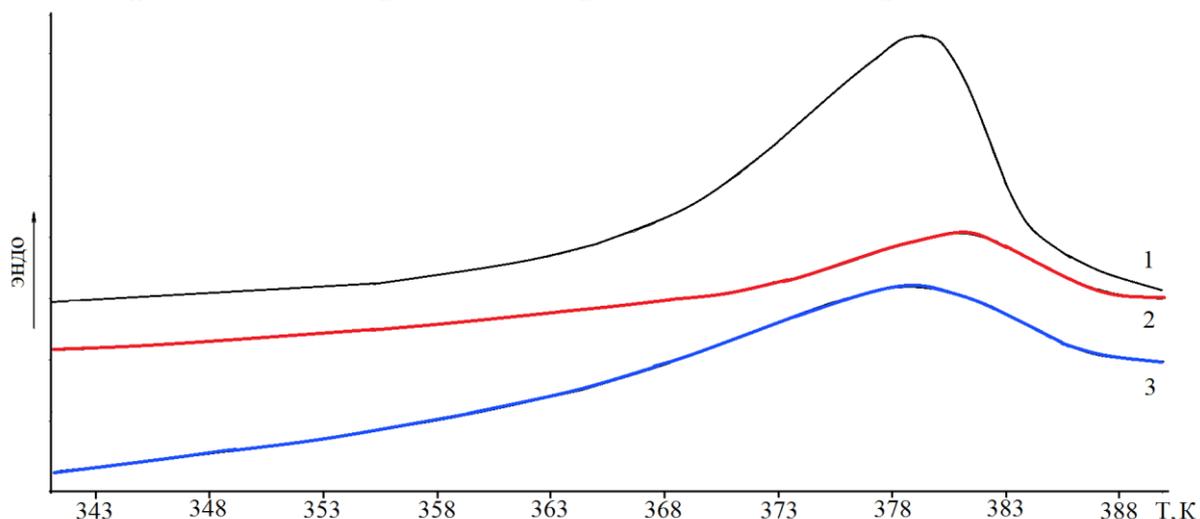


Рисунок 8 – Термограммы ДСК для образцов смеси 10 масс. % ПЭНП + 90 масс. % СКД-35 до термообработки (1), термостатированные в течение 4 часов с последующим охлаждением со скоростью 0,03 град/с (2) и 5 град/с (3)

Весовую степень кристалличности ПЭНП в зависимости от термообработки рассчитывали по плотности, определенной гидростатическим методом. Степень кристалличности, полученная ДСК–методом, несколько отличается от рассчитанной по плотности, так как разными методами определяются разные величины, косвенно связанные со степенью кристалличности.

В результате меняются и свойства полимерных композитов. Зависимость поверхностного натяжения от концентрации компонентов в смеси меняется немонотонно. Наличие максимумов межфазного натяжения,

по-видимому, связано с микронеоднородностью несовместимой смеси СКД-35/ПЭНП, которая усугубляется после термостатирования в течении 4 часов при температуре 393 К с последующим медленным охлаждением со скоростью 0,03 град/с.

Изменение прочности композиции под действием термообработки происходит непропорционально увеличению содержания ПЭНП в смеси, а проходит через экстремумы (рисунок 9). Добавление 20 масс. % ПЭНП в матрицу СКД-35 приводит к резкому повышению прочности, что связано с инверсией фаз и преобладанием свойств ПЭНП, однако после термообработки разрывное напряжение уменьшается из-за разделения компонентов, по-видимому, разрыв происходит по менее прочной матрице каучука. При концентрации 50 масс. % СКД-35 + 50 масс. % ПЭНП прочность после отжига несколько возрастает. Происходит, во-первых, структурирование СКД-35, во-вторых, изменение кристаллической области ПЭНП, в-третьих, снятие внутренних напряжений в межфазных областях, что приводит к возрастанию прочности.

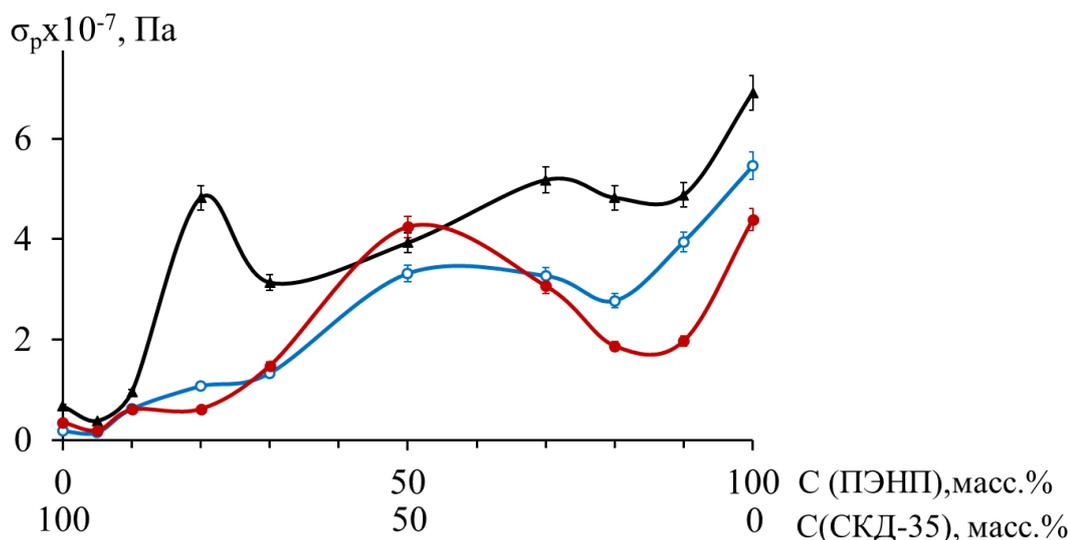


Рисунок 9 – Зависимость прочности композиции СКД-35/ПЭНП от концентрации для образцов до термообработки (▲), термостатированных в течение 4 часов с последующим охлаждением со скоростью 0,03 град/с (●) и 5 град/с (○)

При всех остальных концентрациях после термообработки разрывное напряжение падает из-за расслоения компонентов.

В пятой главе представлены расчёты модуля упругости, выведены экспериментальные зависимости σ от ϵ и по формуле Ньютона-Лейбница рассчитана удельная работа деформации на разрушение полимерных композитов.

Модуль упругости определяли в области упругой деформации образцов по тангенсу угла наклона диаграммы напряжение-деформация. Для композиции 90 масс. % ПВХ + 10 масс. % СКН-40 модуль упругости повышается на 47% после отжига, что является важным для конструкционных

пластиков. Повышение модуля упругости после термообработки, наблюдается также и для смеси составом 70 масс. % ПВХ + 30 масс. % СКН-40 закалка, которой приводит и к повышению разрывного напряжения.

Для нахождения функциональной зависимости напряжение от деформации экспериментальные кривые аппроксимировались методом наименьших квадратов. Большинство кривых наилучшим образом описываются полиномами второй степени. Среднее значение коэффициента дисперсии R^2 на графиках $\sigma_p(\varepsilon)$ для смеси ПВХ/СКН-40 составляет 0,9906. Степень полинома повышалась до четвертой включительно с тем, чтобы уменьшить дисперсию (отклонение) экспериментальных точек. В случае полинома второй степени, который чаще всего использовался при аппроксимации, для нахождения параметров параболической функции $y=ax^2+bx+c$ решалась система уравнений:

$$\begin{cases} a \left(\sum_{i=1}^n x_i^4 \right) + b \left(\sum_{i=1}^n x_i^3 \right) + c \left(\sum_{i=1}^n x_i^2 \right) = \sum_{i=1}^n y_i x_i^2, \\ a \left(\sum_{i=1}^n x_i^3 \right) + b \left(\sum_{i=1}^n x_i^2 \right) + c \left(\sum_{i=1}^n x_i \right) = \sum_{i=1}^n y_i x_i, \\ a \left(\sum_{i=1}^n x_i^2 \right) + b \left(\sum_{i=1}^n x_i \right) + cn = \sum_{i=1}^n y_i. \end{cases} \quad (1)$$

Решение этой системы минимизирует сумму квадратов отклонений вида:

$$S(a, b, c) = \sum_{i=1}^n (ax_i^2 + bx_i + c - y_i)^2. \quad (2)$$

Здесь n - количество экспериментальных точек на плоскости; x_i, y_i – их координаты.

Аналогичным образом подбирались коэффициенты полинома до четвертой степени включительно.

Для подбора линейной функции использовался классический алгоритм, то есть минимизировалась функция $S(k, b) = \sum_{i=1}^n (kx_i + b - y_i)^2$. Оптимальные параметры линейной функции вычислялись по формулам:

$$\begin{aligned} k &= \left(\sum_{i=1}^n \tilde{x}_i \tilde{y}_i \right) / \left(\sum_{i=1}^n \tilde{x}_i^2 \right), \\ b &= \bar{y} - k\bar{x}, \quad \bar{x} = (\sum_{i=1}^n x_i)/n, \quad \bar{y} = (\sum_{i=1}^n y_i)/n, \\ \tilde{x}_i &= x_i - \bar{x}, \quad \tilde{y}_i = y_i - \bar{y}. \end{aligned} \quad (3)$$

Применялся также другой алгоритм, который дает еще меньшую дисперсию, чем классический. Подбор параметров k, b функции $y=kx+b$ осуществлялся по минимуму суммы квадратов расстояний точек эксперимента до прямой, то есть минимизировалась функция:

$$S(k, b) = \sum_{i=1}^n \frac{(kx_i + b - y_i)^2}{k^2 + 1}. \quad (4)$$

Такой подход имеет два решения, которые определяются из уравнения

$$k^2 + \frac{\sum_{i=1}^n (\bar{y}_i^2 - \bar{x}_i^2)}{\sum_{i=1}^n \bar{x}_i \bar{y}_i} k - 1 = 0 \quad (5)$$

Параметры b_1, b_2 вычисляются по формулам:

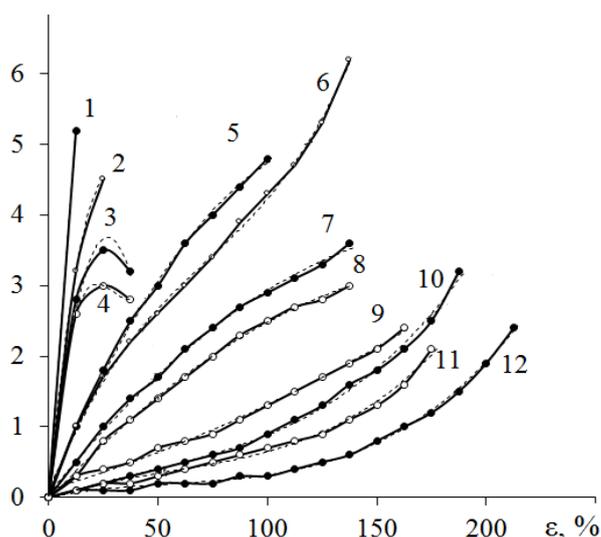
$$b_1 = \bar{y} - k_1 \bar{x}, \quad b_2 = \bar{y} - k_2 \bar{x}, \quad (6)$$

где k_1, k_2 – корни уравнения (5).

Из двух функций $y = k_1 x + b_1, y = k_2 x + b_2$ выбирается прямая с меньшим отклонением по сумме квадратов расстояний. Выбор линейной функции по уравнению (5) дает меньшее отклонение, чем по классическому алгоритму (3). Оптимальные прямые, полученные из уравнения (5), взаимно перпендикулярны и пересекаются в точке с координатами $(\bar{x}; \bar{y})$.

По описанной методике были обработаны статистические точки и получены полиномиальные зависимости, представлены на рисунке 10.

$\sigma \times 10^{-7}, \text{Па}$



1) $y = 0,416x$
 $R^2 = 1$

2) $y = -0,0061x^2 + 0,332x - 7E-15$
 $R^2 = 1$

3) $y = -0,005x^2 + 0,2684x + 0,055$
 $R^2 = 0,9922$

4) $y = 0,0001x^3 - 0,0122x^2 + 0,3387x + 3E-13$
 $R^2 = 1$

5) $y = -0,0003x^2 + 0,0728x + 0,0794$
 $R^2 = 0,9$

6) $y = 3E-06x^3 - 0,0007x^2 + 0,079x + 0,0524$
 $R^2 = 0,9989$

7) $y = -1E-04x^2 + 0,0387x + 0,042$
 $R^2 = 0,9984$

8) $y = -8E-05x^2 + 0,0335x - 0,0368$
 $R^2 = 0,9986$

9) $y = 3E-05x^2 + 0,0092x + 0,1075$
 $R^2 = 0,9956$

10) $y = 6E-07x^3 - 7E-05x^2 + 0,0107x - 0,0195$
 $R^2 = 0,9969$

11) $y = 6E-07x^3 - 0,0001x^2 + 0,0111x - 0,0269$
 $R^2 = 0,9941$

12) $y = 5E-07x^3 - 8E-05x^2 + 0,0065x - 0,0023$
 $R^2 = 0,9982$

Рисунок 10 – Зависимость напряжения (σ) от деформации (ϵ) для термостатированных в течение 4 часов с последующим охлаждением со скоростью 0,03 град/с (●) и 5 град/с (○) образцов смеси ПВХ/СКН –40 при соотношении компонентов: 1, 2. – 90 масс. % + 10 масс. %; 3, 4. – 80 масс. % + 20 масс. %; 5, 6. – 70 масс. % + 30 масс. %; 7, 8. – 50 масс. % + 50 масс. %; 9, 10. – 30 масс. % + 70 масс. %; 11, 12. – 20 масс. % + 80 масс. % соответственно

Экспериментальные зависимости были также найдены для смесей ПВХ/СКН –26, ПВХ/СКН –18.

Интегрируя полученные полиномиальные зависимости $\sigma(\varepsilon)$ по формуле Ньютона - Лейбница от 0 до ε_p , определяли удельную работу деформации до разрыва (A_p):

$$A_p = \int_0^{\varepsilon_p} \sigma(\varepsilon) d\varepsilon \quad (7)$$

Удельная работа деформации на разрушение (A_p) не пропорциональна изменению концентрации компонентов в смеси ПВХ/СКН-40. Она наиболее чувствительна к структурным изменениям и, следовательно, различный количественный состав композиции по-разному влияет на морфологию смеси. Для закаленных образцов системы 70 масс. % ПВХ + 30 масс. % СКН-40 удельная работа деформации на разрушение возрастает на 30 %, что связано с увеличением диссипации энергии, повышением трещиностойкости и залечиванием дефектов после термообработки.

ВЫВОДЫ

1. Результаты исследования физически модифицированных композитов показали, что термообработка оказывает существенное влияние на макроскопические свойства смесей совместимых и несовместимых полимеров. Физические свойства композитов на основе некристаллизующихся и кристаллизующихся полимеров зависят также от длительности термостатирования.
2. По данным оптической, атомно-силовой микроскопии, рентгено-структурного анализа и инфракрасной спектроскопии установлено, что термическая модификация меняет морфологию полимерных композитов без образования новых химических связей. Выявлено, что длительная выдержка смеси с совместимыми компонентами ПВХ/СКН-40 при температуре выше температуры стеклования поливинилхлорида способствует дальнейшему взаимопроникновению компонентов, а с несовместимыми – ПВХ/СКН-26, ПВХ/СКН-18 – к расслоению смеси и структурированию отдельных компонентов.
3. По полученным статистическим зависимостям прочности от деформации рассчитана работа разрушения при различных скоростях охлаждения образцов. Установлено, что повышение прочности и удельной работы деформации на разрушение композита 70 масс. % ПВХ + 30 масс. % СКН-40 после закалки связано с увеличением диссипации энергии в нелинейной области.
4. Данные температурной зависимости тангенса угла механических потерь свидетельствуют об увеличении объемной доли межфазного слоя для смесей с совместимыми компонентами (ПВХ/СКН-40) после термообработки, что приводит к повышению деформационно-прочностных характеристик, а в смесях с несовместимыми компонентами (ПВХ/СКН-26, ПВХ/СКН-18) наблюдается уменьшение объемной доли межфазного слоя и соответственно деформационно-прочностных характеристик.

5. В смесях на основе несовместимых кристаллизующихся компонентов (ПЭНП/СКД-35) также имеет место расслоение системы, что подтверждается падением значений прочностных характеристик под действием термообработки, а для смеси при соотношении компонентов 1:1 по массе после отжига обнаружено повышение прочности и удельной работы деформации при разрушении, что связано с совершенствованием кристаллических структур полиэтилена.
6. Впервые изучено влияние термообработки на модифицированный малыми добавками наночастиц сажи эластомер СКН-26. Установлено, что закалка при содержаниях 0,271 масс. % и 1,99 масс. % сажи приводит к росту прочности на 50 %, а при концентрации 5,37 масс. % сажи - на 60 %, что связано с образованием коагуляционных структур и возникновением дополнительного свободного объема.
7. Результаты исследования дают возможность предложить оптимальные условия термообработки для получения композитных материалов на основе ПВХ и различных каучуков со стабильными свойствами.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ДИССЕРТАЦИИ ИЗЛОЖЕНЫ В СЛЕДУЮЩИХ ПУБЛИКАЦИЯХ:

Статьи в рецензируемых научных журналах:

1. Тхакахов, Р.Б. Особенности разрушения пластифицированных композиций на основе поливинилхлорида / Р.Б. Тхакахов, **Е.М. Жазаева**, М.М. Бегретов, Э.Р. Тхакахов, А.А. Завода // Пластические массы. – 2004. – № 12. – С. 19-20.
2. Тхакахов, Р.Б. Исследование влияние концентрации, режима приготовления и величины взаимодействия молекул на структуру композиций ПВХ с СКН / Р.Б. Тхакахов, М.М. Бегретов, Э.Р. Тхакахов, А.А. Завода, **Е.М. Жазаева**, Б.С. Карамурзов // Пластические массы. – 2005. – № 10. – С. 18-20.
3. Тхакахов, Р.Б. Термическая предыстория, структура и деформационно-прочностные характеристики композиций на основе полярных полимеров / Р.Б. Тхакахов, **Е.М. Жазаева**, Л.М. Гукешева, Б.С. Карамурзов // Пластические массы. – 2006. – № 8. – С. 23-26.
4. Жазаева, Е.М. Поверхностные энергетические и прочностные характеристики термообработанных композитов на основе бутадиен-акрилонитрильного эластомера, модифицированного сажей / **Е.М. Жазаева**, А.Г. Пшихачев, Т.А. Губжев, А.А. Каширгов, Ж.М. Геккиева, Р.Б. Тхакахов // Пластические массы. – 2012. – №2. – С. 42-45.
5. Пшихачев, А.Г. Влияние наноразмерных наполнителей на структуру и деформационно-прочностные характеристики полимерных смесей на основе СКН и ПВХ / А.Г. Пшихачев, **Е.М. Жазаева**, Р.Б. Тхакахов, Т.С. Кумыков, Б.С. Карамурзов, Э.Р. Тхакахов // Пластические массы. – 2012. – № 4. – С. 3-7.

6. Тхакахов, Э.Р. Термическая предыстория, процессы релаксации и разрушения в бинарных смесях с кристаллизующимися полимерами / Э.Р. Тхакахов, **Е.М. Жазаева**, Р.Б. Тхакахов, А.В. Никифорова, Б.С. Карамурзов // Пластические массы. – 2012. – № 5. – С. 16-19.
7. Жазаева, Е.М. Прочность и работа разрушения термообработанных смесей полимеров на основе ПВХ и СКН / **Е.М. Жазаева**, Р.Б. Тхакахов, М.М. Ошхунов // Пластические массы. – 2013. – №9. – С. 54-57.
8. Аль Хауляни Я.Ф.М. Деформационно-прочностные свойства полимерных композиций на основе СКИ-3 и ПЭНП, наполненных наноразмерными частицами / Я.Ф.М. Аль Хауляни, А.Г. Пшихачев, **Е.М. Жазаева**, Л.В. Барагунова, А.А. Каширгов, Р.Б. Тхакахов // Пластические массы. – 2014. – №1-2. – С. 39-41.
9. Карамурзов, Б.С. Термическая модификация и морфология кристаллизующихся полимеров / Б.С. Карамурзов, **Е.М. Жазаева**, Р.Б. Тхакахов // Известия КБГУ. – 2014 – №4. – С.93-96.

Патенты:

10. 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.
11. 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.

Статьи в специализированных журналах:

12. Тхакахов, Р.Б. Роль термической предыстории в формировании прочностных свойств смесей полярных полимеров / Р.Б. Тхакахов, Л.М. Гукепшева, Х.Х. Озов, **Е.М. Жазаева** // Вестник КБГУ. – Сер. Физические науки. – Нальчик. – 2005. – Вып.10. – С. 43.
13. Тхакахов, Р.Б. Роль концентрации компонентов в формировании структуры, поверхностного натяжения и прочности композиции на основе полиэтилена и бутадиенового каучука / Р.Б. Тхакахов, Х.Х. Озов, **Е.М. Жазаева**, А.Г. Пшихачев, З.И. Дударов // Вестник КБГУ. Сер. Физические науки. – Нальчик, 2009. – Вып. 12. – С. 60-61.

Основные материалы и тезисы докладов:

14. Жазаева, Е.М. Исследование влияния физической модификации на прочностные свойства смесей полярных полимеров / **Е.М. Жазаева**, Р.Б. Тхакахов, Б.С. Карамурзов // Малый полимерный конгресс: материалы конференции. – М., 2005. – С.87.
15. Тхакахов, Р.Б. Влияние термообработки на прочностные свойства систем эластомер-жесткоцепной полимер / Р.Б. Тхакахов, **Е.М. Жазаева**,

- Л.М. Гукепшева, Б.С. Карамурзов, Э.Р. Тхакахов // Композиционные материалы в промышленности: материалы 26-й международной конференции. – Ялта, 2006. – С. 227-229.
16. Жазаева, Е.М. Температурная модификация термоэластопластов на основе бинарных смесей различной природы / **Е.М. Жазаева**, Р.Б. Тхакахов, Б.С. Карамурзов // Наноструктуры в полимерах и полимерные нанокомпозиты: материалы I-й Всероссийской научно-технической конференции. – Нальчик, 2007. – С. 72-75.
 17. Жазаева, Е.М. Влияние термической предыстории на состояние поверхности смесей эластомер-пластмасса / **Е.М. Жазаева**, Р.Б. Тхакахов, Б.С. Карамурзов // Современные проблемы науки о полимерах: труды III-й Санкт-Петербургской конференции. – Санкт-Петербург, 2007. – С. 247.
 18. Жазаева, Е.М. Морфология и деформационно-прочностные свойства смесей на основе термопластов и эластомеров различной природы под действием температурной модификации / **Е.М. Жазаева**, Р.Б. Тхакахов, Б.С. Карамурзов // Наноструктуры в полимерах и полимерные нанокомпозиты: материалы I-й Всероссийской научно-технической конференции. – Нальчик, 2008. – С. 113-115.
 19. Тхакахов, Р.Б. Структура и деформационно-прочностные свойства смесей СКД-35 с ПЭНП под действием термической обработки / Р.Б. Тхакахов, **Е.М. Жазаева**, А.Г. Пшихачев, О.Х. Темрокова, Т.А. Губжев // Новые полимерные композиционные материалы: материалы V Международной научно-практической конференции. – Нальчик, 2009. – С. 212-215.
 20. Жазаева, Е.М. Термическая обработка саженатолненных композитов на основе СКН-26 / **Е.М. Жазаева**, А.Г. Пшихачев, Р.Б. Тхакахов // Современные проблемы науки о полимерах: труды VII-й Санкт-Петербургской конференции. – Санкт-Петербург, 2011. – С. 80.
 21. Жазаева, Е.М. Термическая модификация и работа разрушения полимерной смеси ПВХ и СКН-40 / **Е.М. Жазаева**, Р.Б. Тхакахов, М.М. Ошхунов, А.Г. Пшихачев // Новые полимерные композиционные материалы: материалы IX Международной научно-практической конференции. – Нальчик, 2013. – С. 83-86.
 22. Жазаева, Е.М. Влияние частиц алюминия на структуру, плотность и деформационно-прочностные характеристики смеси СКИ-3 и ПЭНП / **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.
 23. Жазаева, Е.М. Эффективность модификации смесей изопренового каучука и полиэтилена наночастицами алюминия и сажи / **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.