

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

---

*На правах рукописи*

**Жазаева Елена Мустафаевна**

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

Специальность 02.00.06 – высокомолекулярные соединения

**ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

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

Нальчик – 2015

**ОГЛАВЛЕНИЕ**

ВВЕДЕНИЕ.....	5
ГЛАВА 1. ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА СТРУКТУРУ И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ.....	10
1.1. Морфология и свойства полимер-полимерных композитов.....	10
1.2. Особенности свойств смесей термопластов с эластомерами.....	16
1.3. Закономерности формирования морфологии и свойств дисперсно-наполненных композитов.....	17
1.4. Влияние термической модификации на морфологию и свойства полимеров.....	26
ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 1.....	35
ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	37
2.1. Общая характеристика и технология приготовления объектов исследования.....	37
2.2. Режимы термической обработки образцов.....	43
2.3. Прямые методы исследования структуры.....	46
2.3.1. Оптический метод исследования.....	46
2.3.2. Метод атомно-силовой микроскопии.....	46
2.3.3. Рентгеноструктурный анализ.....	48
2.3.4. Инфракрасная спектроскопия.....	48
2.4. Дифференциальная сканирующая калориметрия.....	50
2.5. Метод исследования прочности на растяжение.....	51
2.6. Определение поверхностного натяжения по краевому углу смачивания.....	52
2.7. Метод вынужденных резонансных колебаний.....	53
2.8. Метод определения плотности.....	55
2.9. Статистическая обработка экспериментальных данных.....	56
ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 2.....	58

ГЛАВА 3. ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА МОРФОЛОГИЮ, ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ И ПРОЧНОСТНЫЕ СВОЙСТВА СМЕСЕЙ НЕКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛЯРНЫХ ПОЛИМЕРОВ.....	59
3.1. Формирование морфологии смеси поливинилхлорид/бутадиен- акрилонитрильный каучук с различным содержанием нитрильных групп под действием термообработки.....	59
3.2. Влияние термообработки на поверхностное натяжение полимерных смесей на основе аморфных полимеров.....	66
3.3. Зависимость деформационно-прочностных характеристик композиций ПВХ/СКН-18, ПВХ/СКН-26, ПВХ/СКН-40 от различных режимов термообработки.....	68
3.4. Плотность исходных и термообработанных композитов.....	79
3.5. Динамические механические характеристики смесей ПВХ/СКН-18, ПВХ/СКН-40 под действием термической модификации.....	81
3.6. Влияние режимов термообработки на деформационно-прочностные характеристики саженаполненной композиции на основе СКН-26 ...	85
ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 3.....	93
ГЛАВА 4. МОРФОЛОГИЯ, СТРУКТУРА, ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ И ПРОЧНОСТНЫЕ СВОЙСТВА СМЕСЕЙ НА ОСНОВЕ КРИСТАЛЛИЗУЮЩИХСЯ ПОЛИМЕРОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ТЕРМИЧЕСКОЙ МОДИФИКАЦИИ.....	94
4.1. Структура смеси на основе полиэтилена высокого давления с полибутадиеном при различной термической обработке.....	94
4.2. Влияние термической модификации на поверхностные характеристики смесей кристаллизующихся полимеров.....	103
4.3. Деформационно-прочностные характеристики смеси СКД-35/ ПЭНП при различных режимах термической обработки.....	109
ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 4.....	117

ГЛАВА 5. РАСЧЕТ ПАРАМЕТРОВ ПРОЧНОСТИ И СТАТИСТИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА ДАННЫХ ТЕРМОМОДИФИЦИРОВАННЫХ СМЕСЕЙ.....	118
5.1. Модуль упругости и термическая обработка смесей на основе ПВХ/СКН и ПЭНП/СКД-35.....	118
5.2. Моделирование функциональных зависимостей напряжения от деформации.....	122
5.3. Расчет удельной работы деформации при разрушении полимерных композиций.....	124
5.4. Работа адгезии физически модифицированных полимерных смесей.	128
ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 5.....	132
ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБЩИЕ ВЫВОДЫ.....	133
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	135
БЛАГОДАРНОСТИ.....	158

## ВВЕДЕНИЕ

**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 [1], Ю.В. Зеленева [2], А.М. Арьева [3, 4], С.Н. Колесова [5] с сотрудниками изучено влияние термической обработки на структуру, температуры стеклования и плавления, электрофизические, механические свойства отдельных полимеров. Ими показано, что температурное воздействие меняет надмолекулярную структуру полимеров, что отражается на их макроскопических характеристиках. Однако изменения морфологии и свойств полимерных композитов под влиянием термической обработки изучены недостаточно.

Представляет интерес проблема взаимосвязи термической модификации структуры с изменениями физических свойств смесей полимеров разных классов. А. Е. Чалых с сотрудниками [6, 7] изучали влияние термообработки на диффузию компонентов в смеси, а Ю.В. Зеленев с сотрудниками [8] исследовали влияние термической предыстории 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 [9].

**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.

**Методы исследования.** Для изучения морфологии и определения степени кристалличности в работе использованы прямые методы исследования: оптической, электронной и атомно-силовой микроскопии, рентгеноструктурного анализа, ИК-спектроскопии и дифференциальной сканирующей калориметрии. Поверхностное натяжение рассчитывали по краевому углу смачивания, динамические механические характеристики – методом вынужденных резонансных колебаний, деформационно-прочностные свойства – растяжением до разрыва. Статистическая обработка результатов проводилась методом наименьших квадратов и наименьших расстояний.

**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 работы состоит в следующем:**

- 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;
- 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 различным количеством сажи СКН-26 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 концентрация компонентов не аддитивно влияют на деформационно-прочностные характеристики 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 молодёжной 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 нанокомпозиты» (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.

# ГЛАВА 1. ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА СТРУКТУРУ И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

## 1.1. Морфология и свойства полимер-полимерных композитов

Среди композиционных материалов на основе высокомолекулярных соединений смеси полимеров по праву занимают одно из ведущих мест. Интерес к таким соединениям проявляется давно и обусловлен тем, что физическое смешение двух и большего числа существующих полимеров позволяет создавать новые материалы с улучшенными свойствами по сравнению с исходными компонентами. Добавка одного полимера к другому влияет на формирование надмолекулярной структуры и позволяет получать материалы, обладающие ценными свойствами, без создания новых дорогостоящих химических технологий для получения нового полимера.

Полимеры обладают высокой вязкостью, их обычно смешивают при высоких температурах, когда они находятся в вязкотекучем состоянии, подобно вязким жидкостям, при смешении которых возможны два случая: 1) жидкости смешиваются неограниченно; 2) жидкости обладают ограниченной взаимной растворимостью. В первом случае смесь однофазна, а во втором двухфазна. Что же касается полимеров, лишь небольшая часть полимеров взаиморастворима, т.е. компоненты совместимы. Такими полностью или частично совместимыми полимерными смесями, по мнению В.Н. Кулезнева [9–11], являются: поливинилацетат и нитроцеллюлоза, ПВХ и ПММА, ПС и поликапролактон, полибутадиен и бутадиенстирольный сополимер (СКС-30), ПВХ и полибутилентерефталат. В основном же полимерные композиты рассматриваются как несовместимые или возможно совместимые при определенных условиях. ПВХ и эластомер СКН-40 оцениваются как совместимые, т.к. обнаружен общий максимум на температурной зависимости фактора механических потерь [12].

Однако ЯМР-исследования и микрофотографии тонких срезов показали микрогетерогенный характер смеси [13–15].

Внешне смесь двух несовместимых полимеров выглядит однородной, однако в действительности она образует фазовую коллоидную структуру, размер частиц которой зависит от свойств смешиваемых полимеров, условий смешения (температура, скорость сдвига) и способа получения смеси. Так, например, смешение выше температуры стеклования ПВХ с эластомером СКН-40 приводит к образованию более гомогенной структуры, нежели смешение при низкой температуре [16]. Твердые смеси полимеров могут существовать неограниченно долгое время, что связано, во-первых, с высокой вязкостью системы, во-вторых, с низким поверхностным натяжением на границе раздела двух полимеров, и, в-третьих, с наличием переходных слоев на границах раздела фаз. Межфазный слой определенной толщины характерен для контактирующих тел любой природы. По словам С.С. Воюцкого [17], граница двух полимеров оказывается размытой, т.к. происходит диффузия и образуется переходный слой, в котором содержатся макромолекулы обоих полимеров. Однако взаимная диффузия происходит тогда, когда полимеры термодинамически совместимы, но размытость границы наблюдается и для несовместимых полимеров [18, 19]. В.Н. Кулезнев [10, 11] считает, что причиной образования межфазного слоя между несовместимыми полимерами является взаимная растворимость сегментов, или так называемая сегментальная растворимость (рисунок 1.1).

Согласно В.Н. Кулезневу [20], физический смысл слоя сегментальной растворимости заключается в том, что граничные макромолекулы не имеют возможности занимать те же конформации, что и макромолекулы в объеме, поэтому они «энтропийно обеднены». Всегда возможен переход сегментов граничных макромолекул одного полимера в слой другого. Такой переход следует из того, что при уменьшении молекулярной массы до размеров, сравнимых с размерами кинетических единиц, происходит резкое увеличение растворимости полимера в полимере.

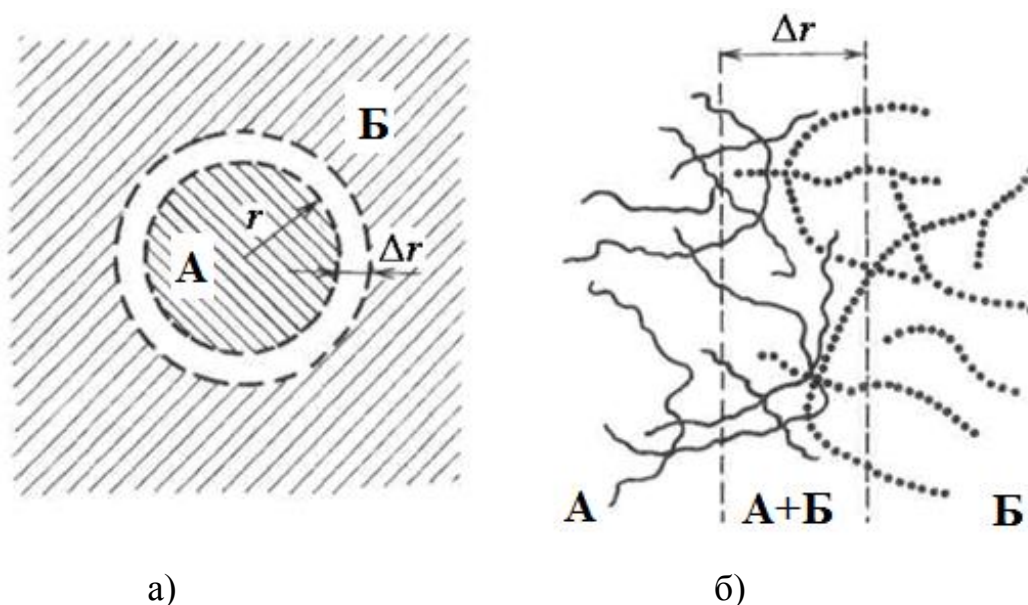


Рисунок 1.1 – Схема образования слоя сегментальной растворимости на границе раздела полимера «А» и полимера «Б» (а) и распределение сегментов в нем (б) [11]

Зависимость работы адгезии полимеров от их химической природы является наиболее непосредственным доказательством сегментальной растворимости полимеров в межфазном слое. Усилие расслаивания, принимаемое за меру адгезионного взаимодействия, в данных условиях является равновесной величиной, зависящей от глубины взаимодиффузии на границе раздела, которая в свою очередь определяется сродством полимеров, грубо приближенно определяющимся разностью параметров растворимости контактирующих полимеров. Увеличение адгезии полимеров с уменьшением разницы параметров растворимости объясняли увеличением «совместимости» полимеров. Поэтому адгезию полимеров предполагали использовать как критерий их совместимости [21], или, зная «совместимость» полимеров, судить о предельно достижимой величине их адгезии [22].

Следует подчеркнуть, что явление сегментальной растворимости характерно именно для поверхности раздела. Глубина взаимопроникновения сегментов, т.е. толщина этого слоя, зависит от сродства полимеров [11]:

$$\Delta r = \frac{(\gamma_B - \gamma_{AB})v^s}{RT\varphi_A^s(n_B/n_A)}, \quad (1.1)$$

где  $n_B$  и  $n_A$  – степени полимеризации полимеров «А» и «Б»;  $v^s$  – мольный объем сегмента;  $\gamma_B$  – поверхностное натяжение полимера «Б»;  $\gamma_{AB}$  – межфазное натяжение;  $\varphi_A^s$  – объемная доля сегментов полимера «А» в слое сегментальной совместимости. Значение величины  $\varphi_A^s$  может колебаться в широких пределах, т.е. в слое не обязательно находится одинаковое количество сегментов А и Б. Близкие по химической природе контактирующие полимеры, у которых разность между параметрами растворимости ( $\delta$ ) мала, имеют наименьшее межфазное натяжение  $\gamma_{AB}$  и наибольшие размеры межфазного слоя  $\Delta r$  [11].

Ю.С. Липатов предложил другое объяснение образования межфазных слоев в системах полимер – полимер, основанное на представлениях адсорбционной теории адгезии [23]. Адсорбция макромолекул полимера дисперсионной среды на частицах дисперсной фазы всегда возможна, поскольку даже у несовместимых полимеров в большинстве случаев имеется сродство между их мономерами. Вполне вероятно существование адсорбционных промежуточных слоев толщиной порядка 100 нм при большой молекулярной массе полимеров.

Таким образом, большинство некристаллизующихся полимерных смесей представляет собой двухфазные системы с межфазным слоем и слоем взаимодействия. Один полимер является дисперсной фазой, второй – непрерывной дисперсионной средой.

Именно несовместимость смешиваемых полимеров позволяет создавать новые материалы, обладающие синергизмом свойств [24, 25]. В работах [26, 27] установлено, что, не обладая совместимостью с полимером, модификаторы локализуются в межструктурной области полимеров и способствуют росту подвижности проходных цепей макромолекул в неупорядоченных зонах и повышению общей подвижности элементов надмолекулярных структур. Добавление 1–10 % ПЭ к ПП [28] приводит к наиболее значительным изменениям структурных и динамических параметров. В этом случае заметно увеличивается ориентация цепей ПЭ в аморфных областях, растет жесткость аморфных областей,

повышается модуль упругости. Регулируя режим кристаллизации и содержание компонентов ПП и ПЭНП, как показано авторами работы [29], можно заметно изменить физическую структуру и улучшить прочностные характеристики композитов.

Формирование свойств полимерных смесей в значительной степени зависит от образования надмолекулярных структур. Центрами роста различных структурных образований являются неоднородности флуктуационной природы. Введение в полимер химически не взаимодействующих с ним частиц органической или неорганической природы, не растворяющихся в его расплавах, может вызвать появление в полимере собственных зародышей структурообразования, располагающихся на границе раздела между частицей и полимером. Зависимость скорости кристаллизации от содержания зародышей кристаллизации носит не монотонный характер. Введение в ПП менее 4 масс. % карбоната кальция ( $\text{CaCO}_3$ ) со средним размером частиц 5,5 мкм приводит к снижению скорости зародышеобразования и скорости роста сферолитов и увеличению степени кристалличности. При содержании наполнителя 4–16 масс. % скорость зародышеобразования сначала увеличивается, затем снижается, скорость роста сферолитов увеличивается, а степень кристалличности и размеры сферолитов уменьшаются [30].

Совместимость полимера и модификатора оказывает существенное влияние на процесс кристаллизации [31]. Тип надмолекулярной структуры смеси кристаллизующегося и некристаллизующегося полимеров определяется соотношением скоростей кристаллизации и фазового разделения. Кристаллизация индуцируется расслоением, а расслоение индуцируется кристаллизацией. Наложение двух фазовых переходов, по мнению авторов [32], влияет на скорость роста сферолитов, что приводит к анизотропному распределению концентрации компонентов в системе.

Модифицирующее воздействие различных наполнителей на граничные слои полимерной матрицы приводит к изменению физико-химических характеристик

полимерных материалов. В частности, введение полярных бутадиеновых олигомеров в ПВХ-композиты существенно повышает эластичность системы: относительное удлинение при разрыве возрастает соответственно в 1,7 и 1,5 раза, а ударная прочность – в 2,7 и 2,1 раза [33]. Регулирование свойств ПВХ-композитов при их модифицировании полярными олигомерами авторы связывают с изменением характера межмолекулярного взаимодействия в полимере, о котором судили по изменению температур стеклования по данным механического динамического анализа.

Температурный пик тангенса угла механических потерь ПВХ-композита, модифицированного неполярным бутадиеновым олигомером (2 масс. ч.), практически совпадает с ПВХ-композитом без модификатора. Для пластификаторов, плохо совмещающихся с полимером, полученные данные можно интерпретировать с позиции межструктурной пластификации, когда молекулы пластификатора проникают, в основном, в более рыхлые и неупорядоченные межструктурные пространства. Малое количество пластификатора адсорбируется на поверхностях раздела и играет роль граничной смазки, облегчающей подвижность надмолекулярных структур без существенного изменения молекулярных взаимодействий [34]. Однако повышение подвижности структурных единиц при межструктурной пластификации может привести к повышению плотности упаковки, особенно на границе раздела полимер – наполнитель, что объясняет возможное снижение температуры стеклования. Об этом также свидетельствуют три максимума тангенса механических потерь для смесей ПВХ с нитрильными каучуками СКН-18, СКН-26, СКН-40 [35], которые характеризуют подвижность кинетических единиц СКН, межфазного слоя и ПВХ. Положение и размер пиков, по словам авторов, зависят от объемной доли переходного слоя.

Увеличение прочности каучуков при введении стеклообразных полимеров [36] также объясняется протяженным межфазным слоем, т.к. концентрирование избыточного свободного объема в граничном слое облегчает релаксационные

процессы в нем. Перенапряжения в вершине трещины, достигшей межфазного слоя, релаксируют быстрее и полнее, чем при распространении трещины в однородном полимере, образующем матрицу. Релаксация перенапряжений в вершине растущей трещины останавливает ее рост и требует затраты дополнительной энергии для создания новой трещины. В целом это приводит к росту энергии разрушения, т.е. к улучшению деформационно-прочностных свойств.

Повышенное сопротивление утомлению смесей каучуков, высокая ударная вязкость каучуконаполненных пластмасс, снижение температуры хрупкости при введении каучука в стеклообразные и высококристаллические полимеры являются важными, но далеко не единственными преимуществами смесей полимеров по сравнению с индивидуальными компонентами.

## **1.2. Особенности свойств смесей термопластов с эластомерами**

Смеси термопластов с эластомерами применяются довольно давно. Хрупкость термопластов устраняется добавлением небольшого количества различных каучуков, тем самым повышается стойкость к удару. Ударопрочность смесей термопластов с эластомерами достигается за счет того, что под действием ударной волны в матрице термопласта возникает трещина, которая встречает частицу каучука, ветвится и происходит множественное растрескивание, при котором теряется много энергии.

Добавление в резиновые смеси нескольких процентов ПЭНП значительно повышает предел текучести невулканизованных резиновых смесей. Высокостирольные смолы в резиновой смеси давали аналогичный эффект повышения когезионной прочности и модуля упругости вулканизатов, что широко применялось при создании подошвенных резин [9].

Множество исследований и авторских свидетельств посвящено смесям термопластов с эластомерами. Популярность этих смесей заключается в



значительном изменении свойств материалов путем смешения в различных соотношениях компонентов [37]. При этом повышаются термостойкость [38], морозостойкость [15], масло-бензостойкость, ударопрочность [39].

Применение смесей термопластов с эластомерами очень обширно. Они используются в кабельной промышленности, в авиа- и автомобилестроении, в производстве бытовых и других технических изделий.

Наверное, единственная смесь термопласт – эластомер, которая применяется во всем диапазоне соотношений компонентов, – это смесь ПВХ с нитрильными каучуками. При добавлении более 10 % каучука прочность ПВХ растет, появляется предел текучести, возрастает ударная вязкость. Добавление ПВХ в СКН приводит к образованию эластичного материала с высокой прочностью, озоностойкостью и хорошими технологическими свойствами [9]. Смеси ПВХ с СКН образуют микрогетерогенную структуру с развитым межфазным слоем [13–15, 19]. По профилям распределения интенсивности характеристического излучения  $K_{\alpha}C$ ,  $K_{\alpha}O$ ,  $K_{\alpha}Cl$  переходных зон в работе [19] установлено, что размеры межфазной границы в системах ПВХ-СКН изменяются от 20 до 40 нм при переходе от СКН-18 к СКН-40. Это толщина слоя сегментальной растворимости. Однако переходная зона, где свойства компонентов отличаются от свойств в объеме, простирается на расстояние от 20 до 40 мкм, в зависимости от содержания нитрильных групп в каучуке [15].

### **1.3. Закономерности формирования морфологии и свойств дисперсно-наполненных композитов**

Одним из перспективных направлений материаловедения является создание новых композиционных полимерных материалов (КПМ) путем модификации их различными наполнителями. Наполнители могут быть твердыми, жидкими, органическими, неорганическими, полимерными, низкомолекулярными [40–46] и т.д. В качестве дисперсных порошкообразных наполнителей более или менее эффективно используются практически любые поддающиеся измельчению

продукты как неорганического, так и органического происхождения [47]. Выбор наполнителя определяется функциональным назначением материала. Введение ультрадисперсных наполнителей неорганического происхождения в полимерную матрицу существенно модифицирует структуру и свойства КППМ за счет межфазных взаимодействий и образования граничного нанослоя вблизи частиц наполнителя [48]. Введение наполнителя приводит к изменению плотности упаковки макромолекул, которая в зависимости от характера воздействия на полимер может изменяться в ту или в другую сторону. Так, если полимер в результате воздействия на него переходит в неравновесное состояние, то процесс сопровождается увеличением свободной энергии и плотность упаковки полимерных макромолекул в этом случае, как правило, уменьшается. То есть в наполненных полимерах в результате адсорбции макромолекул на поверхности происходит изменение плотности упаковки, которая во многом определяет их физико-химические и, в частности, механические свойства [49]. Частицы наполнителя как в твердых полимерах, так и в растворах являются центрами образования сплошной пространственной структуры. Для таких систем характерно наличие тонких остаточных прослоек жидкости в местах контакта между частицами. Эти прослойки обеспечивают способность системы к значительным пластическим деформациям [50].

Структурообразование в полимерах и в их растворах при введении наполнителей является весьма важным фактором, определяющим усиливающее действие наполнителей в полимерах. Во-первых, в полимере формируется определенная структура в результате взаимодействия частиц наполнителя друг с другом, и, во-вторых, происходит структурообразование в самом полимере в присутствии наполнителя. Последнее особенно важно в тех случаях, когда содержание наполнителя в системе относительно невелико и он сам не может образовать сплошную структуру (каркас). При этом, однако, наполнитель оказывает влияние как на процесс формирования структуры в граничных слоях и в объеме полимера, так и на протекание реакций отверждения. Наполнение

полимеров наноразмерными частицами различной природы оказывает существенное влияние на степень кристалличности, природу межцепных связей, плотность упаковки в аморфных зонах кристаллизующихся полимеров и, соответственно, на весь комплекс физико-механических и релаксационных свойств [51–53].

Степень влияния дисперсного наполнителя на надмолекулярную структуру кристаллизующихся термопластов определяется размерами и формой частиц наполнителя. Так, частицы высокодисперсного наполнителя ( $d \leq 5$  мкм) могут быть центрами сферолита, а также вытесняться при кристаллизации в межсферолитные неупорядоченные области и в места дефектов. Частицы крупнодисперсных наполнителей ( $d \geq 5$  мкм), размер которых велик по сравнению с диаметром ядра сферолита, не могут быть центрами сферолитов. В этом случае влияние на зародышеобразование оказывает поверхность частиц. Наполнитель влияет также на характер распределения сферолитов по размерам. Кроме того, наполнители в больших (от 10 масс. % и более) и малых (3–5 масс.%) концентрациях по-разному влияют на структуру композитов [54]. Например, при добавлении 3,5 в.ч. никелевого порошка в полипропилен сферолиты становятся меньше почти в два раза по сравнению с чистым полипропиленом, причем в центре каждого сферолита располагаются частицы никелевого порошка, которые инициируют образование полимерного зародыша на их поверхности [55]. При этом наблюдается увеличение прочности полипропиленовых пленок. Введение наночастиц никеля в поливинилиденфторид (ПВДФ) также приводит к уменьшению сферолитов, упорядочиванию надмолекулярной структуры полимера, изменению температуры стеклования, энергии активации проводимости, значений комплексной диэлектрической проницаемости [56].

Из фотографии срезов ПВДФ (рисунок 1.2) видно, что введение Ni приводит к существенному изменению надмолекулярной структуры полимерной композиции [57].

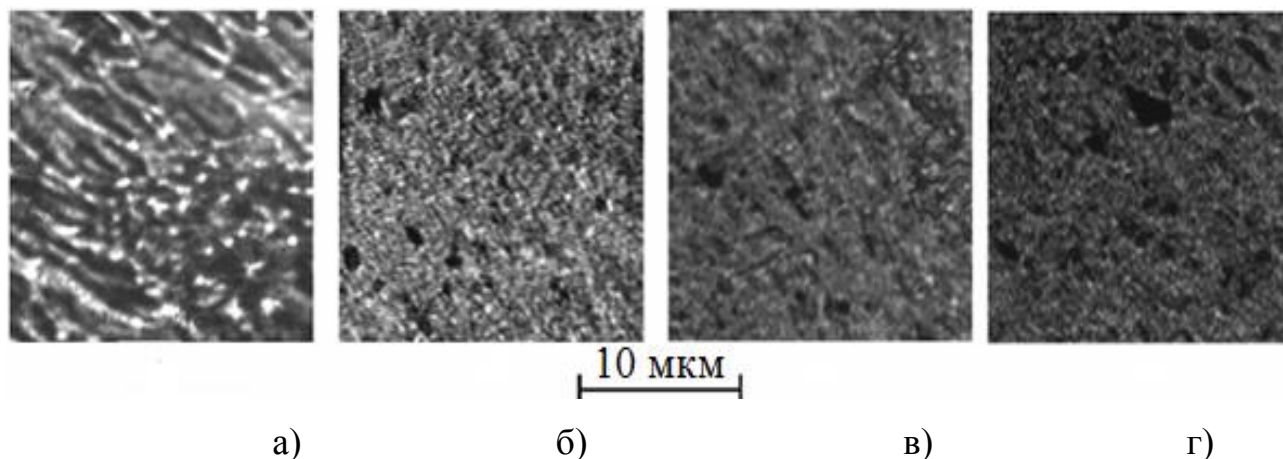


Рисунок 1.2 – Микрофотографии срезов образцов ПВДФ с содержанием Ni, вес. %: а) 0; б) 0,5; в) 1; г) 2 [57]

Крупносферолитная структура ПВДФ преобразуется в мелкосферолитную, причем наиболее однородная структура наблюдается для композиции с содержанием 0,5 вес. % Ni. С повышением концентрации наполнителя структура модифицированного ПВДФ становится более неоднородной вследствие увеличения размеров агломератов из наночастиц Ni. Например, при  $C=0,5$  вес. % средний размер агломератов составляет примерно 0,6 мкм, а при  $C=2,0$  вес. % – 2,5 мкм [56]. Таким образом, порошки металлов в полимере выполняют роль не только наполнителей, но и структурообразователей, вулканизирующих добавок и т.д. Металлические дисперсные наполнители придают полимерным материалам такие специфические свойства, как повышенная тепло- и электропроводность, магнитная восприимчивость, повышенная теплоемкость и экранирующая способность против действия радиационных излучений. В случае использования наполнителей с наноразмерными частицами усиливающие эффекты наблюдаются при содержании наполнителя, не превышающем нескольких процентов. Известно, например, что усиливающий эффект могут проявлять используемые в качестве наполнителей металлы, их оксиды и гидроксиды – такие как железо, титан, цинк, алюминий, никель и т.д. [57–59]. В некоторых случаях поверхностные оксидные пленки, образующиеся при взаимодействии металлов с кислородом воздуха и (или) смазками на частицах металлов, не играют особой роли, однако иногда они

существенно затрудняют достижение необходимых электрических или магнитных свойств в наполненных материалах, что вынуждает производителей удалять с порошков поверхностную пленку.

Однако не всегда адсорбированные на поверхности металлических частиц вещества оказывают отрицательное влияние на свойства наполненных материалов. В некоторых случаях их поверхность специально покрывают небольшим количеством (около 0,5–1 %) силановых аппретов для получения более высокой эффективности от введения наполнителей [60].

В ряде случаев при сочетании частиц металлов с органическими полимерами могут проявляться необычные эффекты. Образующиеся на поверхности частиц металлов комплексные соединения могут служить катализаторами или ингибиторами процессов отверждения или деструкции полимерной матрицы. Так, частицы железа или цинка ускоряют термодеструкцию поливинилхлорида. Всего 1-2 масс. ч. наноразмерных гидроксида и оксида алюминия ускоряют процессы отверждения, повышают прочность и водостойкость герметиков на основе жидкого тиокола. Наиболее сильно эти эффекты проявляются в герметиках, наполненных мелом, и при использовании гидроксида алюминия [61]. Введение наночастиц Ni в ПВДФ приводит к изменению его надмолекулярной структуры и увеличению температуры стеклования за счет образования искусственных зародышей структурообразования, что влияет на электрофизические характеристики композиционного полимерного материала и энергию активации проводимости в слабых электрических полях [56]. Температура стеклования синтетического каучука бутадиенового (СКД), наполненного цинковыми белилами, наоборот, понижается за счет межмолекулярного механизма структурирования [62].

Композиты на основе ПТФЭ, модифицированные оксидными нанопорошками, имеют большую износостойкость, нежели традиционные антифрикционные материалы, содержащие в качестве наполнителя кокс и дисульфид молибдена, но имеют практически одинаковые с ними прочность и пластичность [63]. Хорошими антифрикционными свойствами обладают также

высоконаполненные медью металлофтормоластовые композиты [64].

Комплекс показателей механических свойств наполненных композиций может меняться в зависимости от формы частиц наполнителя. Так, для волокнистых наполнителей наиболее важен показатель разрушающего напряжения при растяжении, так как волокна в композиционном материале работают в основном на растяжение. Сжатие, изгиб и сдвиг для них не являются определяющими. Зернистые наполнители работают в основном на сжатие. Но они могут работать также на растяжение и сдвиг [65].

Усиление взаимодействия между молекулярной сеткой полимера и структурной сеткой частиц наполнителя, приводит к уплотнению наполненных кремнийорганических покрытий [66, 67]. Показано, что на электрофизические и физико-механические свойства покрытий существенное влияние оказывает межфазный слой. Максимум модуля упругости образцов с различным содержанием модификатора авторы связывают с достижением максимальной однородности покрытий. В работе [68] показано, что полимерные композиции на основе поливинилового спирта и карбоксиметилцеллюлозы, наполненные жестким зернистым наполнителем – кварцевым песком и полимерными волокнами в виде полипропилена и полиэтилентерефталата, обладают большей динамической вязкостью, модулем упругости, прочностью и меньшей адгезионной прочностью по сравнению с ненаполненными композициями.

Добавление алюминиевой пудры в полипропилен приводит к улучшению стабильности электретного состояния [69]. При этом отмечено, что наилучшими электретными свойствами обладает композит с 2%-м объемным содержанием алюминиевой пудры. Улучшение электретных свойств ПП при введении наполнителя авторы объясняют хорошими электретными свойствами оксидной пленки, которой покрыты частицы алюминиевой пудры. Модификация поверхности фосфорсодержащими наноструктурами также дает существенное улучшение электретных свойств полимерных пленок [70, 71].

Эффективность наполнения ПВХ-композиций строительного назначения

битумсодержащими породами была показана авторами [72–75]. В области оптимальных количеств наполнителя (1–10 масс. ч.) выявлено возрастание термостабильности пластифицированных ПВХ-композиций в 2,5–3 раза, снижение водопоглощения на 10–20 % и вязкости расплава на 20–30 %.

Наложение различных факторов, влияющих на прочность, приводит к тому, что в ряде случаев наблюдается экстремальная зависимость прочности от степени наполнения, характеризующаяся наличием так называемого концентрационного оптимума. Он рассматривается как предел насыщения макромолекулами адсорбционных центров на поверхности наполнителя. При содержании наполнителя, превышающем этот оптимум, нарушается непрерывность сетчатой структуры [76].

Важное значение для определения прочностных характеристик имеет энергия взаимодействия на границе раздела полимера и наполнителя. В случае использования дисперсных наполнителей по мере увеличения содержания последнего или уменьшения размера его частиц непрерывно усиливается роль поверхностных явлений на границе раздела фаз, так как всё большая часть вещества переходит в состояние межфазного поверхностного слоя с особыми свойствами. Это – двумерное, или поверхностное состояние, активированное избытком свободной поверхностной энергии [77]. Все основные свойства дисперсных систем, как и взаимодействия соприкасающихся фаз, определяются молекулярно-поверхностными явлениями.

Технический углерод, или сажу, обычно рассматривают как усилитель для эластомеров, в частности, каучука, при производстве автомобильных шин [78]. Хотя большая часть технического углерода действительно используется для этих целей, тысячи тонн его ежегодно потребляются в производстве красителей, покрытий и пластмасс [60]. Для большинства термопластов и реактопластов введение технического углерода не дает тех результатов, какие получаются при его введении в каучуки. В пластических массах его используют обычно как наполнитель в целях экономии полимеров. В то же время технический углерод

придает материалу некоторые полезные свойства, главными из которых являются устойчивость к действию тепла и ультрафиолетового излучения, контролируемое изменение электропроводности, а также улучшает процесс переработки. Наиболее важной областью является использование технического углерода как наполнителя сшитого полиэтилена в производстве изоляции кабелей и проводов. Технический углерод часто используется для окраски термопластов и реактопластов, придавая им непрозрачность при очень малых концентрациях. Сажа используется в качестве эффективного структурирующего наполнителя ПЭВД, ПВХ, ПЭНД, ПП и др. Введение сажи способствует долговечности изделий, повышает их сопротивление светостарению, повышает динамические вязкоупругие свойства расплавов (выше 180°) ПЭ [79]. Электропроводящие полимерные композиты, наполненные проводящим наполнителем – сажей, широко используют в таких областях, как электромагнитное интерференционное экранирование и электростатический разряд [80].

Размер частиц наполнителя имеет большое значение. Чем меньше частицы, тем больше удельная поверхность порошка и выше его физико-химическая активность. Общий объем межфазного слоя, образующегося при введении наполнителя, тем выше, чем больше площадь межфазной поверхности, а это достигается при наименьших размерах дисперсной фазы. При механическом перемешивании полимеров наименьший размер частиц достигается при содержании диспергируемого полимера до 10–20 % (об.) в матрице, только при таком соотношении вероятность столкновений частиц, приводящая к их укрупнению, мала. В противном случае происходит обращение фаз, когда оба полимера образуют непрерывные фазы. Такие смеси, получаемые на основе крейзовых полимеров, аналогичны взаимопроникающим полимерным сеткам и характеризуются микрофазовым разделением на две непрерывные фазы с высоким уровнем дисперсности компонентов [81]. Отличительная особенность этих смесей состоит в молекулярной ориентации компонентов в смеси и возможности образования коагуляционных структур с различным характером расположения по



объему образца, что сказывается на свойствах смесей. Они особенно легко возникают, если частицы анизодиаметричны или их поверхность мозаична. Для образования таких структур доля поверхности частиц, занятая лиофобными участками, т.е. коагуляционными центрами, должна быть невелика, в противном случае коагуляция приведет не к развитию рыхлых каркасов структурной сетки, а к созданию компактных агрегатов частиц, что привело бы к резкому уменьшению числа свободных частиц, которых не хватило бы для образования пространственной сетки. Это указывает на важную роль степени дисперсности частиц наполнителя в наполненных системах. По словам П.А. Ребиндера [77], коагуляционное структурообразование активных наполнителей оказывает усиливающее действие на полимерную композицию. Если объемная концентрация наполнителя достаточно велика, то полимер, адсорбированный в виде пленки на поверхности, сам может образовывать пространственную сетку, пронизывающую весь объем, и для структурирования не будет требоваться возникновения рыхлой коагуляционной структуры из частиц наполнителя. Наоборот, при малых содержаниях наполнителя образование коагуляционной сетки, согласно П.А. Ребиндеру, необходимо для упрочнения структуры. Такая сетка, сама по себе малопрочная, упрочняется вследствие возникновения в ней, как на матрице, пленки упрочненного полимера [77].

В настоящее время все чаще ведутся исследования в трех- и многокомпонентных системах, где матрицей является смесь полимеров, а наполнители – низкомолекулярные вещества, такие как сажа, оксиды металлов, различные минералы и др. [82–94], что связано с эффективной модификацией требуемых свойств полимерных материалов.

#### **1.4. Влияние термической модификации на морфологию и свойства полимеров**

Одним из эффективных способов модификации морфологии полимеров и композитов на их основе является термическая обработка. Структурные перестройки, возникшие после деформации и термостимулируемой усадки аморфных полимеров, визуализировали в работе [95]. Гантелеобразные образцы ПВХ-пленок толщиной 80 мкм и ПЭТФ толщиной 100 мкм растягивали на 100 % при 363 К. После растяжения на поверхность пленки с фиксированными размерами и охлажденной до комнатной температуры наносили тонкий слой (10 нм) платины методом ионно-плазменного напыления. Образцы термостатировали в свободном состоянии при температуре выше температуры стеклования полимеров (373 К), под действием которой они претерпевали усадку; затем на сканирующем электронном микроскопе исследовали их поверхность.

В результате усадки наблюдается беспорядочное растрескивание покрытий с возникновением и развитием коротких (5–20 мкм) хаотически расположенных трещин. Проявляется регулярный складчатый микрорельеф с периодом 1,38–1,40 мкм без распада покрытия. Практически полное восстановление исходных размеров образцов в процессе отжига авторы наблюдали для ПВХ. Это термомеханическое поведение типично для ориентированных выше температуры стеклования аморфных полимеров.

Отжиг ПЭТФ, ориентированного в тех же условиях, что и ПВХ, как показали авторы [95], имеет ряд нехарактерных для ориентированного аморфного полимера особенностей. Вместо усадки при определенных температурах отжига наблюдается термостимулированное самоудлинение ПЭТФ в направлении оси его ориентации. Указанный процесс продолжается до 343 К (до температуры стеклования ПЭТФ), после чего происходит обычное восстановление размеров (усадка). Для кристаллического термостатирования при 393 К в течение 3-х часов полипропилена все проявления усадки выражены сильнее, чем для исходного [96]. Такое

сокращение становится возможным, по словам авторов, в связи с тем, что в процессе отжига растет энтропийная сокращающая сила. Эта сила приводит к плавлению (аморфизации) кристаллического каркаса ориентированного ПП, в результате чего происходит сокращение вытянутых цепей, релаксация запасенных ими напряжений и последующая их рекристаллизация в ненапряженном состоянии.

В работе [97] авторы наблюдали восстановление механических свойств саженаполненного эластомера после длительного термостатирования при температуре 373 К. Образцы циклически нагружали до деформации 50 %, а затем отжигали. Обнаружено полное восстановление свойств после отжига в течение 72 ч. Очевидно, под действием внешней нагрузки растяжение образца вызывает на молекулярном уровне затягивание петель в полимерных цепях, скольжение и отрыв цепей от частиц наполнителя. После снятия нагрузки идет обратный процесс: ослабление петель, наплзание или налипание цепей на включения. При этом процесс восстановления идет с меньшей скоростью, чем при нагружении из-за недостаточности кинетической энергии движения звеньев полимерных цепей. Затянутые в очень тугие узлы петли долго не могут распутаться, что приводит к медленному формированию исходной морфологии полимерной сетки. Другими словами, полимерные композиции проявляют тиксотропные свойства, которыми, по словам Г. Фрейндлиха [98], может обладать любая система, если частицы, образующие структуру, имеют коллоидные размеры и возможно понижение степени структурированности.

Уплотнение структуры и залечивание дефектов образца происходит также при термообработке ПЭВП, вследствие чего возрастают электрическая прочность и удельное электрическое сопротивление [5]. Термическая обработка оказывает значительное влияние на степень кристалличности полимеров [99, 100, 5]. При длительном отжиге (480 ч) происходит увеличение размеров кристаллитов (рисунок 1.3), что приводит к возрастанию числа дефектов в межкристаллитном

пространстве и в самих кристаллитах и, как следствие, является причиной ухудшения электрических свойств полиэтилена [5].

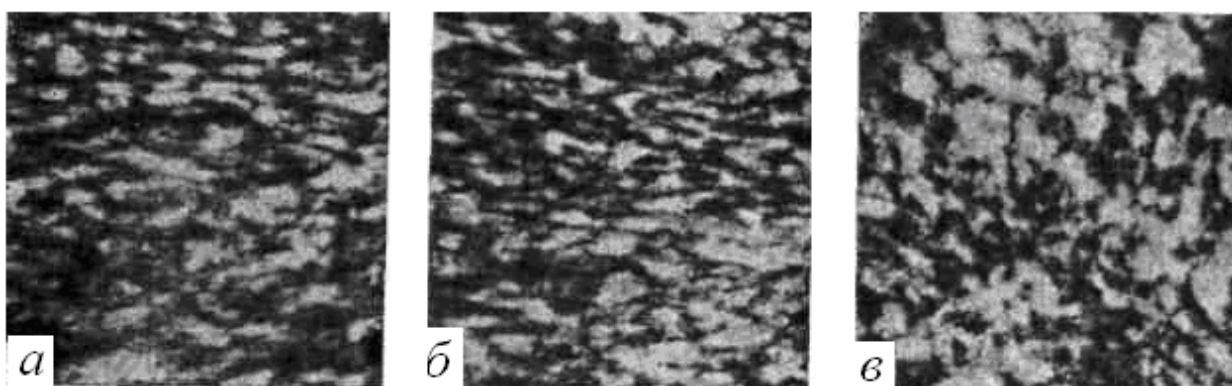


Рисунок 1.3 – Микрофотографии (X680) одного и того же участка образца ПЭВП до термической обработки (а) и термообработанного при 353 К в течение 192 (б) и 480 ч (в) [5]

Термическая обработка влияет на надмолекулярную структуру, процессы ориентации макромолекул и диффузию компонентов смеси, что сказывается на их характеристиках [101, 102, 19]. В частности, после длительной выдержки выше средней температуры стеклования смеси полистирола с поливинилметиловым эфиром, как показано в работе [101], оба компонента становятся более ориентированными при растяжении. На диэлектрических характеристиках ПВХ авторы [102] наблюдали появление новых пиков, что связано с изменением надмолекулярной структуры термопласта. Увеличение диффузионного слоя после часа отжига смеси ПВХ/СКН-40 наблюдали в работе [19]. Расстояние, на которое распространяется диффузия в смеси полистирола и поливинилметилового эфира в результате термостатирования, по словам авторов [103], намного превышает размеры клубков макромолекул, т.е. реализуется диффузионный режим перемещения молекул.

В ряде работ [6, 104-106] показано, что температура стеклования ( $T_c$ ) и вязкоупругие свойства полимеров зависят от термической обработки полимеров. Длительная термообработка при 340 К ПВХ, немного ниже температуры стеклования, но выше  $\beta$ -перехода, по словам авторов [6], приводит к росту  $T_c$  до 374 К и сопровождается увеличением эндотермического пика на температурной

зависимости теплоемкости, что подтверждает улучшение молекулярной упаковки фрагментов макромолекул. Длительный отжиг при температуре, близкой к завершающей точке плавления, приводит к некоторому повышению последней. При ступенчатом отжиге на термограмме, характеризующей процессы стеклования и плавления ПВХ, Иллерс (K.-N. Illers) [107] обнаружил несколько пиков плавления, связанных с образованием в полимере кристаллитов различной дефектности и устойчивости. Процесс отжига сопровождается как усовершенствованием кристаллов, так и выделением некоторого количества аморфной фазы [107].

Линейный рост кристаллитов наблюдается и во время термообработки полиэтиленовых пленок толщиной 40–50 мкм [108]. При термостатировании тонких полимерных пленок (15–20 мкм), которые имеют незначительный внутренний неупорядоченный слой либо не имеют его совсем, существенного роста кристаллитов не происходит, а степень кристалличности образца может лишь незначительно увеличиться за счет кристаллизации из межкристаллитного пространства. Особо важное значение имеет режим отжига. В частности, степень кристалличности при отжиге уменьшается, если термообработка полиэтилентерефталата (ПЭТФ) происходит при температуре ниже 443–453 К, вследствие радиального роста имеющихся структур. Основным процессом при более высокой температуре отжига становится зародышеобразование [3]. Термостатирование смеси ПЭНД/СКД-СР и ПЭНД/СКЭПТ при 343 К, т.е. ниже температуры плавления полимеров, не приводит к значительным изменениям физических свойств [109].

Рост степени кристалличности полимера возможен в течение того промежутка времени, когда полимер находится внутри температурного интервала кристаллизации. Соответственно, суммарная степень кристалличности полимера после отжига складывается из исходной степени кристалличности ( $\eta_0$ ), степени кристалличности, обусловленной нагреванием образца до температуры изотермического отжига ( $\eta_n$ ), степени кристалличности, добавившейся во время

самого отжига ( $\eta_{\text{но}}$ ), а также степени кристалличности в процессе охлаждения образца ( $\eta_{\text{ох}}$ ) [110]:

$$\eta = \eta_0 + \eta_{\text{н}} + \eta_{\text{но}} + \eta_{\text{ох}} . \quad (1.2)$$

Если доминирующим кристаллизационным процессом является радиальный рост имеющихся центров кристаллизации, то степень кристалличности, дополнительно образующаяся во время изотермического отжига, равна [4, 111]:

$$\eta_{\text{но}} = \left(\frac{4\pi}{3}\right) (1 - \eta_0) n x^3 (T - T_{\text{к}})^3 \tau^{3/2} , \quad (1.3)$$

где  $T$  – температура изотермического отжига;  $\tau$  – его продолжительность;  $n x^3$  – структурная константа полимера;  $T_{\text{к}}$  – температура, ниже которой кристаллизационные процессы в данном полимере не развиваются.

Вклад в изменение степени кристалличности при отжиге полимера вносят также процессы, развивающиеся при нагревании и охлаждении образца. В случае нагревания с постоянной скоростью ( $\nu$ ) от комнатной температуры ( $T_0$ ) до температуры изотермического отжига ( $T$ )  $\eta_{\text{н}}$  рассчитывается по формуле:

$$\eta_{\text{н}} = (4\pi/3)(1 - \eta_0) n x^3 \tau_{\text{н}}^{3/2} (T - T_0)^3$$

или, поскольку  $\tau_{\text{н}} = (T - T_0)/\nu$ , то по уравнению:

$$\eta_{\text{н}} = (4\pi/3)(1 - \eta_0) n x^3 \nu^{-3/2} (T - T_0)^{9/2} . \quad (1.4)$$

Аналогично при охлаждении со скоростью  $\omega$  процесс вторичной кристаллизации может продолжаться до тех пор, пока образец находится в температурно-временном интервале кристаллизации. Соответственно степень кристалличности, образовавшейся за время охлаждения, можно найти следующим образом:

$$\eta_{\text{ох}} = (4\pi/3)(1 - \eta_0) n x^3 \omega^{-3/2} (T - T_0)^{9/2} . \quad (1.5)$$

Полное значение степени кристалличности полимера после трех этапов отжига рассчитывается по уравнению:

$$\eta = \eta_0 + 4,19 (1 - \eta_0) n x^3 \left\{ \tau^{3/2} (T - T_{\text{к}}) + (T - T_0)^{4/5} \frac{(\nu^{3/2} + \omega^{3/2})}{(\nu^{3/2} \omega^{3/2})} \right\} . \quad (1.6)$$

Уравнение (1.6), названное автором [110] основным уравнением отжига кристаллических полимеров позволяет прогнозировать изменение степени кристалличности полимера после нагрева, изотермической выдержки при заданной температуре и скорости охлаждения.

Эффективность режима термообработки полимеров всецело зависит от того, насколько глубоко разработана вся технология их изготовления, так как это связано с процессами вторичной кристаллизации и с ростом элементов надмолекулярных образований. К настоящему времени данный вопрос изучен недостаточно. В связи с этим важное значение имеет последовательное изучение процессов формирования структуры из расплава и влияния термообработки на физические свойства полимерных композитов. Посредством длительного прогрева при температуре выше температур размягчения и плавления с последующим быстрым (закалка) или медленным (отжиг) охлаждением Карданов Х.К. [112] наблюдал изменение физических свойств полимеров разных классов.

В работах В.Е. Гуля с сотрудниками [1, 113] отчетливо показано возникновение и развитие в полимерах крупных и изменяющихся надмолекулярных структур, существование которых чрезвычайно тесно связано с механическими свойствами полимеров. В этих работах существование различных структур прослежено не только в пленках, полученных из раствора, но и в блоках полимеров. Различные ламели сополимеров винилацетатвинилового спирта получили также авторы [114] последовательным отжигом при температурах, близких к температуре плавления. Такая структура оказывает влияние на температуру плавления и другие физические свойства.

В работе [113] было приготовлено три типа образцов: закаленные, отоженные и исходные. Закаленные образцы формировались из расплава полипропилена без давления при температуре 443 К и затем подвергались вместе с формой резкому охлаждению в течение 5–10 минут. Исследование микроструктуры материала в поляризованном свете выявило наличие микрокристаллических образований (рисунок 1.4а).

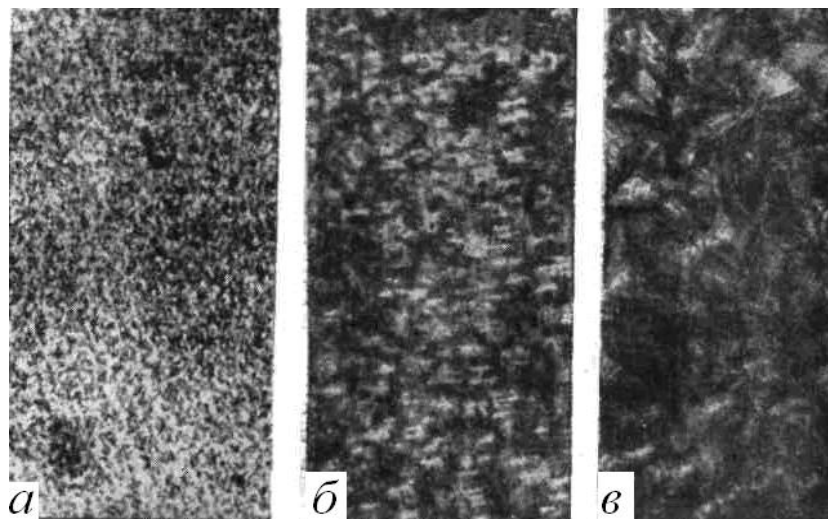


Рисунок 1.4 – Микрофотографии структуры образцов полипропилена (увеличение  $\times 200$ ): а – закаленный, б – исходный, в – отожженный [113]

Образцы второго типа, прессованные в течение 7 минут при температуре 443 К, охлаждали 15–20 мин до 418 К под давлением 100 атм, затем давление снимали и образец охлаждали на воздухе до комнатной температуры в течение 15 мин. Морфология образцов просматривается в виде мелких зерен (рисунок 1.4б).

Образцы третьего типа термостатировались в атмосфере азота при температуре 408 К в течение 3,5 ч и затем охлаждались в термостате до комнатной температуры в течение 1,5 ч. В результате кристаллическая фаза агрегировалась в крупные сферолиты (рисунок 1.4в). Аналогичную картину наблюдали авторы [115] на полиэтилене. У образцов, выдержанных 3 недели при температуре  $401.2 \pm 1$  К и охлажденных на воздухе, увеличивалась степень кристалличности, и на микроснимках проходящего электронного микроскопа видны крупные кристаллиты. При быстром же охлаждении в воде со льдом наблюдались мелкие кристаллики.

Таким образом, авторами [113] были получены образцы с различной надмолекулярной структурой. У этих материалов были исследованы экспериментально зависимости напряжения – деформация. Образцы, имеющие различную агрегацию кристаллической фазы, сильно различаются как по деформационной способности, так и по прочности (рисунки 1.5 и 1.6).



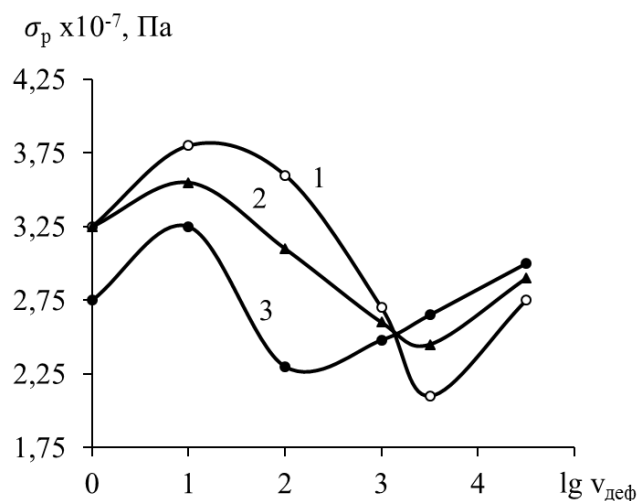


Рисунок 1.5 – Зависимость разрушающего напряжения полипропилена трех структур от скорости деформации при 298 К: 1 – закаленный; 2 – прессованный; 3 – отожженный [113]

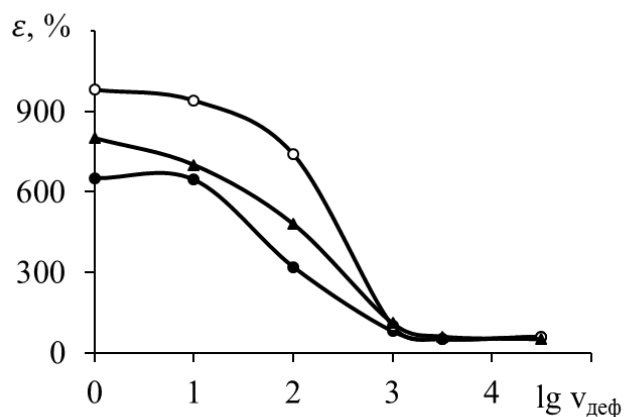


Рисунок 1.6 – Зависимость относительного удлинения при разрыве полипропилена трех структур от скорости деформации при 298 К: 1 – закаленный; 2 – прессованный; 3 – отожженный [113]

Однако общий вид зависимостей для всех структур аналогичен. Зависимость разрывного напряжения от скорости деформации в исследованном диапазоне скоростей характеризуется наличием участка с аномальным видом этой зависимости. На этом участке увеличение скорости сопровождается увеличением прочности (рисунок 1.5).

Во всем диапазоне скоростей деформации закаленный образец с хорошо сформированной мелкокристаллической структурой деформируется больше, чем

просто прессованный с дефектной микрокристаллической и отожженный с крупнокристаллической. Это обуславливает при малых скоростях деформации большее разрывное напряжение в закаленном образце по сравнению с образцами других структур. Авторы связывают это явление с большим развитием ориентации и упрочением в образцах с мелкокристаллической структурой. При высоких скоростях разрывное напряжение закаленного образца меньше, чем у отожженного, мелкокристаллическая структура закаленного образца разрушается после прохождения пика напряжения, связанного с рекристаллизацией, в то время как крупнокристаллическая структура при напряжении, соответствующем пику рекристаллизации, разрушается.

Изменение физико-механических свойств исходных материалов наблюдается также при резком охлаждении полимерных материалов до криогенных температур, сопровождающемся различными физико-химическими процессами [116]. Термоударное охлаждение в криогенной жидкости (например, в жидком азоте) приводит к повышению механической прочности полимерных материалов и композиций на их основе [117–119]. Повышение прочности и эксплуатационных свойств материалов после термообработки объясняется разными авторами по-разному: снятием внутренних напряжений [117], перестройкой надмолекулярных структур [120], протеканием вторичных реакций активных радикалов, образующихся при криокрекинге химических связей [121].

Вследствие релаксации термоупругих напряжений в поверхностном слое вещества высокоэнергетическое состояние поверхности не сохраняется постоянным длительное время. От скорости сегментальной подвижности макромолекул полимеров в поверхностных слоях зависит время сохранения напряженного состояния. Создание длительного и заметного повышения поверхностной энергии полимеров возможно только при достаточно быстром, термоударном охлаждении материала, т.к. молекулярная подвижность растет с температурой по экспоненциальному закону. Величина добавочной энергии

пропорциональна модулю упругости материала, т.е. эффект упрочнения должен в большей степени проявляться для жесткоцепных полимеров.

Для полимеров и композитов на их основе вклад добавочной энергии сравним с величиной поверхностной энергии, что приводит к повышению прочности благодаря закрытию микротрещин (таблица 1), причем для жесткоцепных полимеров эффект выражен значительно сильнее.

Таблица 1.1

Влияние обработки в жидком азоте на разрушающее напряжение при сжатии для различных материалов [122]

Разрушающее напряжение при сжатии $\sigma$ , МПа	Фенолформальдегидная смола	Фенопласт Э-2	Стеклопластик АГ-В	Полиамид 6
Исходный	80	90	102	78
После обработки	112	124	135	80

При этом одновременно с процессом упрочнения в материале должен происходить процесс образования микродефектов вследствие высоких термоупругих напряжений, который может маскировать явление упрочнения, что наблюдается в случае с полиамидом.

## ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 1

Структура полимеров оказывает существенное влияние на их свойства. Наличие в полимерах кристаллических надмолекулярных структур влечет за собой образование различных фаз и межфазных слоев, от развитости которых зависят многие свойства. В.Е. Гуль, Ю.В. Зеленев, А.М. Арьев, Х.К. Карданов и др. наблюдали изменения надмолекулярной структуры чистых полимеров под действием термической обработки.

Добавление в полимер другого полимера приводит к возникновению дополнительных межфазных слоев, т.к. большинство полимеров несовместимы или частично совместимы. Свойства наполненных полимерных систем меняются неаддитивно по сравнению с исходными компонентами, как показали авторы [10, 24, 25, 28]. Таким образом, свойства термообработанных смесей полимеров и полимеров с твердыми дисперсными наполнителями должны отличаться от простого наложения свойств отдельных термостатированных компонентов.

Чалых А.Е. с сотрудниками исследовали взаимодиффузию компонентов полимер-полимерной композиции под действием часового отжига. Однако невыявленным остается влияние времени термостатирования на свойства полимерных смесей. Представляет интерес также исследование воздействия различных термических модификаций на морфологию и физические свойства композитов на основе полимеров разных классов: совместимых и несовместимых аморфных полимеров, а также кристаллизующихся полимеров в широком концентрационном интервале.

Таким образом, из анализа литературы следует, что исследование влияния различных режимов термической обработки на свойства полимер-полимерных композиций и дисперсно-наполненных полимерных смесей на основе полимеров разных классов является актуальной проблемой.

## ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

### 2.1. Общая характеристика и технология приготовления объектов исследования

В качестве объектов исследования были взяты модельные смеси некристаллических полимеров: поливинилхлорида (ПВХ) и бутадиен-акрилонитрильных эластомеров (СКН), содержащих различное число нитрильных групп CN (18, 26, 40 моль. %), СКН-26, наполненный наноразмерными частицами сажи марки ДГ-100. А также для проверки полученных закономерностей была исследована несовместимая смесь кристаллизующихся полиэтилена (ПЭНП) с бутадиеновым каучуком СКД-35 в широком интервале концентраций.

Поливинилхлорид (ПВХ) – полимер преимущественно линейного строения. ПВХ суспензионный, марки С-70, с размерами частиц 100 мкм и молекулярной массой 68000.

Химическая формула:

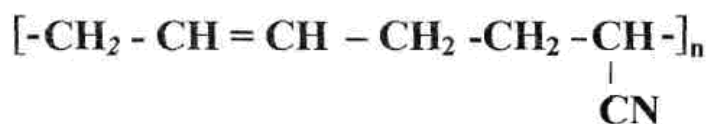


Для прессованных ПВХ температура текучести – 453–493 К и выше, температура стеклования 351–378 К; прочность при растяжении 40–60 Мн/м<sup>2</sup>, при сжатии 78–160 Мн/м<sup>2</sup>, при изгибе 80–120 Мн/м<sup>2</sup>; модуль упругости (при кратковременном действии напряжения) 3–4 Гн/м<sup>2</sup> [123]. Применялся ПВХ полученный полимеризацией винилхлорида в суспензии. По морфологическому признаку зерна суспензионного порошкообразного ПВХ подразделяют на: 1) однородные (монолитные с преобладанием прозрачных зерен или непрозрачных зерен) и 2) неоднородные, пористые (преобладания зерен какого-то одного типа нет).

Для получения высококачественных материалов ПВХ необходимо стабилизировать. Причины стабилизации ПВХ заключаются в устранении или значительном ослаблении вредного влияния химических, энергетических и

механических воздействий, при которых происходит реакция дегидрохлорирования. Поэтому при приготовлении композиций на стадии смешения непосредственно перед получением материалов или формированием изделий в ПВХ вводят смесь из нескольких стабилизаторов и смазок, которые подбирают эмпирически в зависимости от сорта ПВХ, вида переработки, типа материала и конструкции перерабатывающих машин.

Синтетический каучук акрилонитрильный (СКН) – продукт сополимеризации бутадиена и акрилонитрила:



Макромолекула сополимера имеет в основном линейное строение. Звенья бутадиена, присоединенные в положении 1, 4, имеют преимущественно транс-конфигурацию. Звенья акрилонитрила распределены в макромолекуле СКН нерегулярно. Содержание связанного акрилонитрила в сополимере определяется соотношением мономеров в исходной смеси.

Среднемассовая молекулярная масса составляет 200000–300000 а.е.м. СКН представляют собой аморфные сополимеры, неспособные к кристаллизации. Растворимость в ароматических углеводородах уменьшается с увеличением содержания в них связанного акрилонитрила. Присутствие полярных нитрильных групп обуславливает следующие отличия СКН от неполярных каучуков (натурального, бутадиен-стирольных): 1) большую стойкость к действию алифатических и ароматических углеводородов, а также смазочных масел; 2) более высокое водопоглощение; 3) худшие диэлектрические свойства [123].

Выпускают три вида бутадиен-акрилонитрильных каучуков: СКН-18, СКН-26, СКН-40 с содержанием нитрила акриловой кислоты 18, 26 и 40 моль % соответственно. Нитрильные группы придают масло- и бензостойкие свойства каучукам, которые возрастают по мере увеличения содержания в сополимере нитрила акриловой кислоты: так, набухание в бензине в течение 24 часов

составляет для СКН-18 22 - 24%, для СКН-40 – 0,61%. Высокая стойкость вулканизатов к набуханию в маслах и бензине сохраняется при повышенных температурах.

Морозостойкость резин из бутадиен-акрилонитрильных каучуков уменьшается с увеличением содержания нитрила акриловой кислоты. Температура стеклования: 233 К – каучука СКН-18, 243 К – СКН-26, 253 К – СКН-40.

У ненаполненных резин из бутадиен-акрилонитрильных каучуков невысокие показатели физико-механических свойств, увеличивающиеся с повышением содержания нитрила акриловой кислоты.

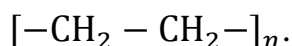
Благодаря полярным группам бутадиен-акрилонитрильные каучуки хорошо совмещаются с полимерами, имеющими полярные группы (например, поливинилхлоридом, фенолформальдегидными смолами).

Выбор объектов исследования на основе ПВХ и СКН обусловлен следующим: во-первых, достаточной изученностью физико-химических свойств отдельных компонентов смеси, что позволило сопоставить полученные нами результаты с литературными данными, во-вторых, практической значимостью, и в-третьих, возможностью регулирования морфологии смесей путем изменения межмолекулярного взаимодействия компонентов и их концентрации. Изменение полярности СКН позволило регулировать величину взаимодействия макромолекул разных компонентов, следовательно, и величину взаимодиффузии частей макромолекул контактирующих полимеров. Это дало возможность получить двухкомпонентные полимерные системы с различной морфологией и с различным соотношением объемных долей трех структурных единиц: структур двух исходных компонентов и переходного слоя.

ПВХ и СКН отличаются эффективной гибкостью макромолекул. Это позволило регулировать макроскопические свойства материалов на их основе в широких пределах. Следует отметить, что эффективная гибкость молекул, входящих в смесь, не полностью определяет комплекс ее ценных физических свойств. Основную роль играют концентрация компонентов, технологический

процесс приготовления смеси и величина взаимодействия между молекулами отдельных компонентов.

Полиэтилен (ПЭ) – твердый полимер белого цвета. Химическая формула полиэтилена имеет вид:



Структура и свойства полиэтилена определяются способом его получения. В промышленности производят полиэтилен при разных давлениях: высоком – полиэтилен высокого давления, или полиэтилен низкой плотности, среднем – полиэтилен среднего давления и низком – полиэтилен низкого давления. Полиэтилен, получаемый двумя последними способами, называется также полиэтиленом высокой плотности. Эти три типа полиэтилена различаются по степени разветвленности и, следовательно, по степени кристалличности и плотности, а также по молекулярной массе, молекулярно-массовому распределению и другим показателям.

Степень кристалличности полиэтилена высокого давления (ПЭВД) ~ 60 %, полиэтилена низкого давления (ПЭНД) ~ 70–85 % и полиэтилена среднего давления (ПЭСД) – 90 %.

Конформация цепи полиэтилена – плоский зигзаг. Полиэтилен обладает орторомбической ячейкой с пространственной группой симметрии [123].

Относительная величина дефектов в кристаллитах ПЭ достигает нескольких процентов и на порядок выше, чем у низкомолекулярных кристаллов. Размеры кристаллитов обычно колеблются в интервале 5–20 нм для полиэтилена высокого давления и 5–50 нм для полиэтилена низкого и среднего давления [124–126]. Среднемассовая молекулярная масса промышленных марок составляет 30–400 тыс. а.е.м. для ПЭ высокого давления и 50–800 тыс. а.е.м. для ПЭ низкого и среднего давления. Предел текучести, модуль упругости при изгибе, твердость возрастают с уменьшением числа коротких боковых цепей в макромолекуле ПЭ и повышением степени кристалличности и плотности полимера. На прочность при растяжении, относительное удлинение, температуру хрупкости, стойкость к

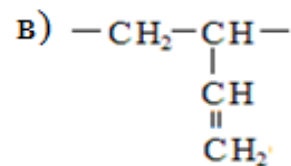
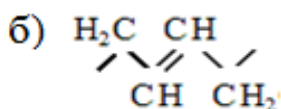
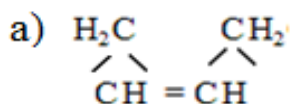


растрескиванию под напряжением и ударную вязкость в большей степени оказывает влияние величина молекулярной массы, чем степень кристалличности. Сужение молекулярно-массового распределения линейного ПЭ приводит к повышению прочности при растяжении, относительного удлинения, ударной вязкости, уменьшению усадки и стойкости к растрескиванию под напряжением.

Полиэтилен выгодно отличается от других термопластов сочетанием высокой прочности с достаточной эластичностью и способностью «работать» в очень широком интервале температур (от 153 до 373 К).

Свойства полиэтилена можно модифицировать смешением его с другими полимерами или сополимерами. Так, при смешении ПЭ с полипропиленом повышается теплостойкость, при смешении с бутылкаучуком или этиленпропиленовым каучуком—удельная вязкость и стойкость к растрескиванию. Полиэтилен и различные композиции на его основе используют для изоляции проводов и кабелей, как диэлектрики в высокочастотных и телевизионных установках. Из полиэтилена изготавливают емкости для хранения агрессивных сред, конструкционные детали, арматуру, вентиляционные установки, гальванические ванны, струйные насосы, кессоны, отстойники, центробежные насосы для кислот, щелочей, солевых растворов, детали автомашин. Полиэтилен широко применяют для производства пленок технического и бытового назначения. Также из ПЭ изготавливают трубы и санитарно-технические изделия. Перспективно применение полиэтилена для сооружения магистральных трубопроводов. Из ПЭ получают высокопрочное волокно, пористый тепло- и звукоизолирующий материал, предметы домашнего обихода (ведра, бачки, бутылки, флаконы, ванны, тазы, баки для мусора, корзины и ящики для белья, овощей и др.).

Бутадиеновые каучуки (СКД) – продукты полимеризации бутадиена. В зависимости от природы катализатора, способа и условий полимеризации получают бутадиеновые каучуки, содержащие различные конфигурации: 1, 4-цис (формула а), 1, 4-транс (формула б) и 1, 2 (формула в):



Бутадиеновые каучуки подразделяют на стереорегулярные и нестереорегулярные. К стереорегулярным обычно относят каучуки, синтезируемые на координационно-ионных или литийорганических катализаторах, к нестереорегулярным – синтезируемые в присутствии щелочных металлов или под действием радикальных инициаторов.

Макромолекулы СКД имеют высокую гибкость, близкую к гибкости макромолекул натурального каучука. Стереорегулярные бутадиеновые каучуки аморфны; при охлаждении каучуки, содержащие более 80 % звеньев 1,4-цис, кристаллизуются. Уменьшение содержания цис-звеньев, молекулярной массы каучука, а также вулканизация приводят к снижению скорости и степени кристаллизации бутадиеновых каучуков. Высокая подвижность молекулярных цепей обуславливает относительно высокую газопроницаемость стереорегулярных СКД – большую, чем у натурального, бутадиен-стирольных и других каучуков.

Большинство стереорегулярных бутадиеновых каучуков (за исключением кобальтовых) характеризуется повышенной хладотекучестью, которую уменьшают регулированием фракционного состава и разветвлением каучуков, введением небольшого количества поперечных сшивок за счет реакции с дивинилбензолом и другими путями. Стереорегулярные бутадиеновые каучуки значительно меньше поглощают воду, чем натуральный и бутадиен-стирольные каучуки. Они хорошо растворимы в хлорированных и ароматических углеводородах, циклогексане, бензине, хуже – в алифатических углеводородах, особенно разветвленных [127–129].

Стереорегулярные бутадиеновые каучуки относятся к каучукам общего назначения. Их применяют главным образом в сочетании с изопреновыми, бутадиен-стирольными и другими каучуками для изготовления протекторных и обкладочных (каркас, бреккер, боковина) шинных резин. СКД применяют

также для изготовления транспортерных лент, низа резиновой обуви, изоляции кабелей, морозостойких резиновых изделий, ударопрочного полистирола и т.д.

Композиты готовили на лабораторном смесительно-валковом оборудовании с последующим прессованием [130].

После образования однородной массы путем тщательного перемешивания (10–15 мин) добавляют вулканизирующие вещества, ускорители и активаторы вулканизации (сера, тиурам, каптакс, сантокур, окись цинка, стеариновая кислота).

После введения всех добавок смесь перемешивается 15–20 минут. Полученные «шкурки» снимаются с вальцов и выдерживаются при комнатной температуре в течение суток, а затем прессуются. Прессование – процесс, завершающий получение резины. В результате вулканизации резиновые смеси приобретают эластичность, прочность, термостойкость, способность не растворяться в органических растворителях и др. Появление новых свойств резиновых изделий в результате вулканизации связано с тем, что под действием температуры (горячая вулканизация) в присутствии вулканизирующих веществ каучук приобретает пространственную структуру. Для вулканизации использовался вулканизационный гидравлический пресс.

Образцы прессовали при температуре  $418 \pm 5$  К под давлением 100 атм в течение 15 мин (в режиме оптимума вулканизации) с последующим охлаждением.

Вулканизирующие добавки для смеси ПВХ/СКН были рассчитаны на 100 частей эластомера по следующей рецептуре: эластомер – 100 масс. %, каптакс – 1,25 масс. %, тиурам – 0,25 масс. %, сера – 2 масс. %, стеарин – 1 масс. %.

Рецептура смеси ПЭНП/СКД-35: СКД-35 – 100 масс. %, стеариновая кислота – 1 масс. %, окись цинка – 3 масс. %, сантокур – 0,9 масс. %, сера – 2 масс. %.

## **2.2. Режимы термической обработки образцов**

Свойства материала можно регулировать, не только меняя состав композиции, но и подвергая полимерную смесь различным физическим

модификациям. Одним из эффективных способов модификации полимеров является термическая обработка. При помощи термической обработки можно вызвать в полимере необратимые изменения на всех уровнях структуры. Выбрав вид, способ и режим термической обработки, можно модифицировать структуру и комплекс физических свойств полимера в нужном направлении [5, 19, 95–97, 103, 106]. Способами термического воздействия на полимерные композиции являются закалка и отжиг.

Закалка служит для фиксирования фазового состояния полимера и следует за операцией прогрева при определенной температуре [131]. Наиболее часто закалку осуществляют для фиксирования аморфного состояния. Закалка включает процесс стеклования расплава, а получаемые стекла могут несколько различаться в зависимости от скорости охлаждения. Различия в плотности упаковки сказываются на инкременте объема при температуре стеклования  $T_c$  в ходе последующего нагревания, да и на самом значении  $T_c$ .

Немаловажное значение имеет также температура закаляемого расплава. От величины превышения ее над температурой плавления полимера зависит вероятность его последующей кристаллизации. Это объясняется сохранением в расплаве остатков кристаллических структур, которые могут служить зародышами кристаллизации. Поэтому для аморфизации полимер нагревают до возможно более высокой температуры, при которой, однако, исключена возможность термических реакций, примерно на 20–30 К выше температуры плавления [131].

В зависимости от природы полимера закалка требует более или менее быстрого охлаждения. Для этого применяются охлаждающие средства – вода, смесь твердой углекислоты со спиртом или ацетоном, жидкий азот. Лучше охлаждаются малые образцы, тонкие пленки, т.к. в массивных образцах скорость охлаждения лимитируется скоростью теплопередачи из глубинных слоев к охлаждаемой поверхности.

Наиболее эффективным приемом закалки является быстрое погружение образца в жидкий азот, температура которого (78 К) заведомо ниже  $T_c$  любого полимерного материала. Уже через 1 мин процесс можно считать завершенным.

Метод закалки можно применять не только к аморфно-кристаллическим гомополимерам, но и вообще к микрогетерогенным полимерным системам, таким как блоксополимеры, характеризующиеся доменной структурой, смеси полимер - полимер и полимер – наполнитель [132–134]. Часто нагревание приводит к гомогенизации подобных систем, и закалка может зафиксировать достигнутое состояние. Однако такая гомогенность достигается не всегда; ситуация определяется природой фазовых соотношений, следующих общим закономерностям физико-химического анализа [131].

Термообработка может иметь различные цели и осуществляться различным образом. Различают отжиг изотермический, когда образец выдерживают определенное время при заданной температуре выше температуры стеклования или плавления (ниже температуры его деструкции), и политермический, когда образец с большей или меньшей скоростью нагревают (а иногда и охлаждают) от некоторой исходной температуры до заданной [112, 113, 131]. Отжиг применяется в основном для снятия внутренних напряжений, возникающих в процессе приготовления (экструзии, вальцевания, прессования) полимерного материала для достижения его равновесного состояния. Остаточные напряжения возникают также в результате формирования изделий из листового материала методом горячей штамповки с охлаждением в прессе, когда в них фиксируются высокоэластические деформации. В результате релаксации внутренних напряжений при нагревании изделия стремятся вновь принять первоначальную форму. Отжиг также применяется для устранения анизотропии материалов (пленки, нити), подвергнутых одноосной вытяжке.

Температуру, при которой производят термостатирование, выбирают в зависимости от состава материала: выше температуры стеклования, но ниже температуры деструкции вещества. Т.к. температура стеклования ПВХ 348–378 К,

термостатирование систем ПВХ/СКН и ПЭНП/СКД-35 проводилось при температуре  $393 \pm 2$  К выше температуры стеклования компонентов. Образцы выдерживались при данной температуре определенное количество часов, затем часть материала охлаждалась со скоростью 5 град/с в жидком азоте, а часть медленно (со скоростью 0,03 град/с).

## 2.3. Прямые методы исследования структуры

### 2.3.1. Оптический метод исследования

Микроструктуру полимерных композиций исследовали оптическим микроскопом Latimet со штатными окулярами в проходящем поляризованном свете, при увеличении в 500 раз. Полученные изображения фотографировались на цифровой фотоаппарат Canon PS 620.

### 2.3.2. Метод атомно-силовой микроскопии

В основе работы АСМ лежит силовое взаимодействие между зондом и поверхностью, для регистрации которого используются специальные зондовые датчики, представляющие собой упругую консоль с острым зондом на конце (рисунок 2.1) [135–137]. Сила, действующая на зонд со стороны поверхности, приводит к изгибу консоли. Регистрируя величину изгиба, можно контролировать силу взаимодействия зонда с поверхностью.

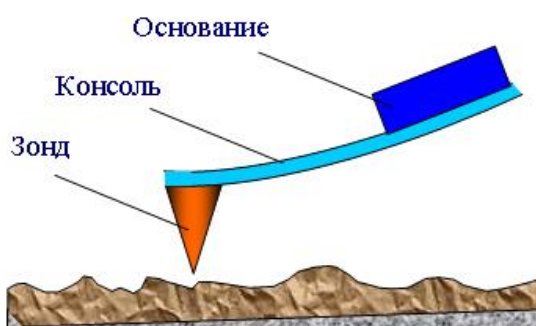


Рисунок 2.1 – Схематическое изображение зондового датчика АСМ

Условно методы получения информации о рельефе и свойствах поверхности с помощью АСМ можно разбить на две большие группы – контактные квазистатические и бесконтактные колебательные. В контактных квазистатических методиках остриё зонда находится в непосредственном соприкосновении с поверхностью, при этом силы притяжения и отталкивания, действующие со стороны образца, уравниваются силой упругости консоли. При работе АСМ в таких режимах используются кантилеверы с относительно малыми коэффициентами жесткости, что позволяет обеспечить высокую чувствительность и избежать нежелательного чрезмерного воздействия зонда на образец.

В квазистатическом режиме АСМ изображение рельефа исследуемой поверхности формируется либо при постоянной силе взаимодействия зонда с поверхностью (сила притяжения или отталкивания), либо при постоянном среднем расстоянии между основанием зондового датчика и поверхностью образца.

Недостаток контактных АСМ-методик – непосредственное механическое взаимодействие зонда с поверхностью. Это часто приводит к поломке зондов и разрушению поверхности образцов в процессе сканирования. Кроме того, контактные методики практически непригодны для исследования образцов, обладающих малой механической жесткостью, таких как структуры на основе органических материалов и биологические объекты, поэтому мы использовали бесконтактный режим.

В бесконтактном режиме кантилевер совершает вынужденные колебания с малой амплитудой порядка 1 нм. При приближении зонда к поверхности на кантилевер начинает действовать дополнительная сила со стороны образца. При Ван-дер-Ваальсовом взаимодействии это соответствует области расстояний между зондом и образцом, где действует сила притяжения.

Сканирование проводили на атомно-силовом микроскопе Solver Pro P 47 в полуконтактном режиме.

### 2.3.3. Рентгеноструктурный анализ

Использование рентгеновского излучения дает разнообразную информацию для аналитических целей. Поглощение рентгеновских лучей дает информацию о поглощающем материале так же, как и в других спектральных диапазонах. Дифракция рентгеновских лучей позволяет идентифицировать кристаллические вещества с высокой степенью избирательности и точности. Измерение длин волн или энергий дает возможность определить различные элементы в возбуждаемом образце. Измерение излучаемой мощности при некоторых длинах волн может быть использовано для количественного определения состава пробы [138].

Для исследования полимеров наиболее часто применяют рентгеновское излучение  $\text{CuK}_\alpha$ , фильтрованное никелем. В работе рентгенограммы образцов получали методом широкоугольного рентгеновского рассеяния на приборе ДРОН-6. ЦКП «Рентгеновская диагностика материалов» (КБГУ).

Длина волны – 1,54051 (Å).

Начальный угол – 10 град; конечный угол – 75 град.

Шаг съемки – 0,05 град.

Время экспозиции – 1 сек.

Число точек для сглаживания – 5.

Степень полинома фона – 3.

Кусочная аппроксимация фона – +

Порог чувствительности – 3 sigma.

Исходные данные: асимметрия – 1; фактор формы – 0.6;  $I_{\max} = 390$ ;  $I_{\min} = 0$ .

### 2.3.4. 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 [139–141]. 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 см<sup>-1</sup>, при этом область частот 10–650 см<sup>-1</sup> называют дальней инфракрасной, область 4000–12500 см<sup>-1</sup> – ближней, а область 650–4000 см<sup>-1</sup> – 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 [138].

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).

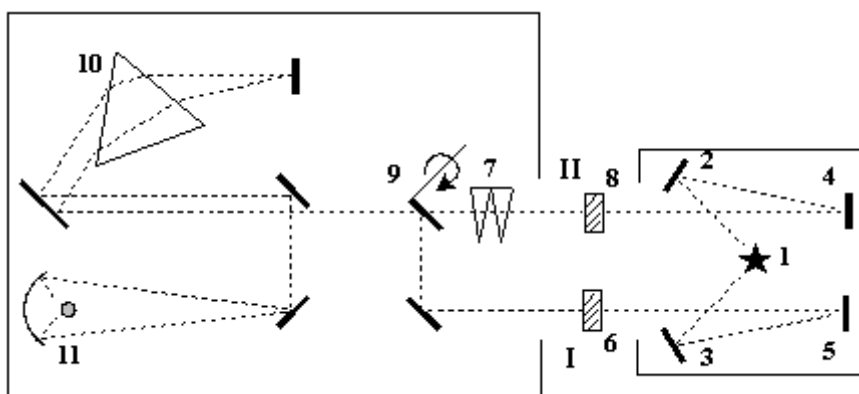


Рисунок 2.2 – Оптическая схема прибора

Условия съемки:

Интервал съемки  $800-4400 \text{ см}^{-1}$

Число сканирований: 10

Фон: KBr

#### 2.4. Дифференциальная сканирующая калориметрия

Для определения изменения степени кристалличности полиэтилена при термической модификации полимерные композиты исследовали методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на приборе «Perkin Elmer Differential Scanning Calorimeter» DSC 4000 (США). Калориметр работает по тепловому потоку с 1 печью. Образцы сканировали со скоростью 10 град/мин в диапазоне температур от 293 К до 443 К.

## 2.5. Метод исследования прочности на растяжение

Исследование прочности при растяжении осуществляли на разрывной машине РТ-250М-2, широко применяемой в лабораторной практике.

Образцы представляли собой двухсторонние лопатки, которые вырубались из полимерных пластин толщиной  $1 \pm 0,2$  мм штанцевым ножом. Такая форма обеспечивает надежное закрепление. Растяжение осуществляется на разрывных машинах с маятниковыми силоизмерителями образцов в зажимах разрывной машины и разрушением на рабочем участке в зоне однородной деформации. Характеристика лопаток представлена в ГОСТ 11262-80.

С разрывной машины снимают значение прикладываемой силы ( $F$ ) и соответствующее ей удлинение  $\Delta l$  и, используя расчетные формулы, вычисляют значения следующих показателей.

Условный предел прочности или условное напряжение при заданном удлинении:

$$\sigma_{\text{усл}} = \frac{F}{S_0}, \quad (2.1)$$

где  $F$  – нагрузка, соответствующая удлинению в момент разрыва и заданному удлинению, Н (кгс);  $S_0 = a_0 b_0$  – первоначальное сечение образца,  $\text{м}^2$  ( $\text{см}^2$ );  $a_0$  – первоначальная толщина образца, м (см);  $b_0$  – первоначальная ширина образца, м (см).

Относительное удлинение при разрыве ( $\varepsilon$ ):

$$\varepsilon = \frac{l - l_0}{l_0} \cdot 100\%, \quad (2.2)$$

где  $l$  – длина рабочего участка образца в момент разрыва, мм;  $l_0$  – первоначальная длина рабочего участка, мм.

Истинные напряжения при заданном удлинении:

$$\sigma_{\text{реаль}} = \frac{Fl}{l_0 S_0}. \quad (2.3)$$

При этом объем образца считается неизменным (коэффициент Пуассона примерно равен 0,5).

## 2.6. Определение поверхностного натяжения по краевому углу смачивания

Поверхностное натяжение твердых полимеров и полимерных композитов определяли по краевому углу смачивания капли жидкости с известным поверхностным натяжением, расположенной на полимерной горизонтальной подложке [142, 143] (рисунок 2.3).

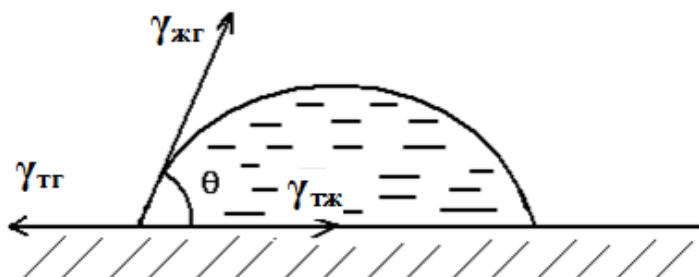


Рисунок 2.3 – Схематическое изображение капли:  $\theta$  – краевой угол смачивания,  $\gamma_{тг}$ ,  $\gamma_{жг}$ ,  $\gamma_{тж}$  – межфазное натяжение на границах твердое тело – газ, жидкость – газ, твердое тело – жидкость соответственно.

Из уравнения Юнга – Дюпре автором [144] получены соотношения, связывающие поверхностное натяжение жидкости и угла смачивания с межфазной энергией на границах раздела полимер – жидкость и полимер – воздух:

$$\gamma_{тж} = \gamma_{ж} \left[ \frac{2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta}{4} \right]^{\frac{1}{3}}, \quad (2.4)$$

$$\gamma_{тп} = \gamma_{ж} \left\{ \left[ \frac{2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta}{4} \right]^{\frac{1}{3}} + \cos\theta \right\}, \quad (2.5)$$

где  $\gamma_{тж}$  и  $\gamma_{тп}$  – межфазное натяжение на границе твердое тело – жидкость и твердое тело – пар соответственно.

Измерение угла смачивания проводили по методике, разработанной авторами [145]. В качестве смачивающей жидкости был выбран глицерин, как легкодоступная жидкость, не взаимодействующая с полимерной подложкой.

## 2.7. Метод вынужденных резонансных колебаний

Метод вынужденных резонансных колебаний позволяет исследовать динамические механические свойства, а, следовательно, процессы молекулярной релаксации в смесях полимеров. Описание динамического механического метода, использующего режим вынужденных резонансных колебаний для исследования различных классов полимеров, приведено в работах [146–149]. Деформация полимера измеряется в области частот, охватывающей собственную частоту колебаний образца [148, 150]. Представленный метод основан на изучении изгибных резонансных колебаний консольно закрепленного тонкого стержня [151, 152] и позволяет измерять динамический модуль упругости и тангенс угла механических потерь полимерных материалов при частотах 50–500 Гц в интервале температур – 100–573 К.

Блок-схема прибора «язычок» представлена на рисунке 2.4.

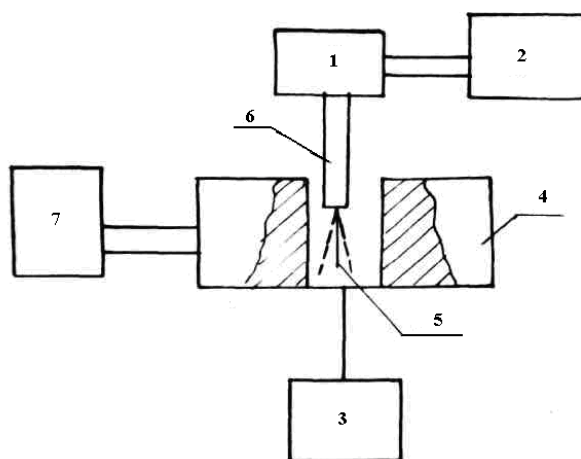


Рисунок 2.4 – Блок-схема прибора «язычок»: 1 – электромагнитный вибратор, 2 – источник напряжения переменной частоты, 3 – блок изменения величины амплитуды, 4 – термодержатель, 5 – образец, 6 – стержень, 7 – терморегулятор

Образец в виде прямоугольной полимерной пластинки размерами 4x40x0,8 мм одним концом зажимается и подвергается поперечной вибрации, при этом отмечается изменение амплитуды колебания свободного конца.

Метод состоит в построении резонансной кривой, по параметрам которой оцениваются динамические свойства материала. Возбудитель колебаний образца представляет собой два постоянных полосовых магнита с намотанными на них катушками, питающимися от звукового генератора типа ГЗ-34.

В зазоре между полосовыми магнитами находится вибратор – стержень длиной 80 мм, который совершает в горизонтальном направлении колебательные движения. Образец прикрепляется к свободному концу стержня и находится в термокриокамере с частью стержня. Автотрансформатор и терморегулятор типа КВП-508 осуществляют регулировку температуры с точностью поддержания температуры  $\pm 0,5^\circ$ . В процессе колебательного движения образца в термокриокамере резонанс регистрировали с помощью оптической системы, состоящей из микроскопа МЛР-2 и двух зеркал, которые направляют отраженный луч света от торца образца в объектив микроскопа. Длина зажатой в держателе части образца составляет 3–3,5 мм. С помощью звукового генератора плавно меняют частоту, обеспечивая сначала подъем, а затем спад амплитуды поперечных колебаний стержня.

Под действием температуры происходит изменение резонансной частоты образца. По величине резонансной частоты ( $\nu_r$ ) и полуширине резонансной кривой ( $\Delta\nu$ ) определяют динамические характеристики полимерных материалов. Формулы для расчета методом колеблющегося «язычка» получают из волнового уравнения колебаний вязкоупругого стержня прямоугольного сечения [153]:

$$\rho \frac{\partial^2 y}{\partial t^2} + E^* h^2 \frac{\partial^4 y}{\partial x^4} = 0. \quad (2.6)$$

При граничных условиях:

1) зажатый конец  $x = 0$

$$[y(x)]_{x=0} = y_0; \quad (2.7)$$

2) у свободного конца  $x=l$  поперечная сила и изгибающий момент отсутствуют:

$$\left[ \frac{d^2 y(x)}{dx^2} \right] = 0, \quad \left[ \frac{d^3 y(x)}{dx^3} \right]_{x=l} = 0, \quad (2.8)$$

решение этого уравнения дает расчетную формулу для модуля упругости Юнга вида:

$$E' = \frac{48\pi^2 \rho l v_p}{(1,875)^4 d^2}. \quad (2.9)$$

Эта формула применима в первом приближении для расчета модуля реальных тел, потери на внутреннее трение которых сравнительно малы ( $tg\delta = 0,1 + 0,4$ ).

Соотношение для фактора механических потерь можно записать в виде:

$$tg\delta = \Delta v / v_p, \quad (2.10)$$

где  $v_p$  – резонансная частота,  $\Delta v$  - ширина резонансной кривой на высоте  $0,7 \times A_{рез}$  (максимальная амплитуда  $A_{рез}$ ). Резонансный метод позволяет исследовать динамические свойства как гомополимеров, так и полимерных композитов. Недостаток данного метода заключается в ограниченности охватываемого интервала частот.

## 2.8. Метод определения плотности

Для определения плотности образцов применялся метод гидростатического взвешивания при комнатной температуре по ГОСТ 267-73.

Сущность гидростатического метода заключается в измерении плотности определением отношения массы образца к объему вытесненной им жидкости известной плотности при заданной температуре испытания. Для этого образец накальвают на проволоку и взвешивают на коромысле весов.

На столик весов помещают подставку, на которую ставят стакан с дистиллированной водой, охлажденной до  $T (296 \pm 2 \text{ К})$  или с этиловым спиртом. Образец погружают в жидкость, не касаясь стенок и дна, чтобы при

уравновешивании он находился ниже уровня воды не менее чем на 10 мм, и взвешивают. Проволоку без полимера вновь погружают в жидкость на такую же глубину и взвешивают.

Если на поверхности образца образуются пузырьки воздуха, образец вынимают из стакана с дистиллированной водой и погружают на 2-3 сек. в другую жидкость с незначительным содержанием смачивающего вещества, например, этилового спирта.

Плотность ( $\rho$ ) в г/см<sup>3</sup> (мг/м<sup>3</sup>) вычисляем по формуле:

$$\rho = \frac{m}{m - (m_1 - m_2)} \rho_1, \quad (2.11)$$

$\rho_1$  – плотность испытываемой жидкости при температуре испытания, г/см<sup>3</sup> (мг/м<sup>3</sup>)

$m$  – масса образца в воздухе, г (мг)

$m_1$  – масса образца в жидкости, г (мг)

$m_2$  – масса проволоки или проволоки с сетчатой подложкой в жидкости (г или мг).

За результат принимают среднее арифметическое испытание образцов. При этом допускаемое отклонение от среднего арифметического не должно превышать  $\pm 1\%$ .

Погрешность метода – не более 0,2 %.

## 2.9. Статистическая обработка экспериментальных данных

Обработка экспериментальных данных осуществлялась методом наименьших квадратов. В случае полинома второй степени, который чаще всего использовался для аппроксимации, для нахождения параметров параболической функции  $y = ax^2 + bx + c$  решалась система уравнений:

$$\begin{cases} a(\sum_{i=1}^n x_i^4) + b(\sum_{i=1}^n x_i^3) + c(\sum_{i=1}^n x_i^2) = \sum_{i=1}^n y_i x_i^2, \\ a(\sum_{i=1}^n x_i^3) + b(\sum_{i=1}^n x_i^2) + c(\sum_{i=1}^n x_i) = \sum_{i=1}^n y_i x_i, \\ a(\sum_{i=1}^n x_i^2) + b(\sum_{i=1}^n x_i) + cn = \sum_{i=1}^n y_i. \end{cases} \quad (2.12)$$

Решение этой системы минимизирует сумму квадратов отклонений вида:



$$S(a, b, c) = \sum_{i=1}^n (ax_i^2 + bx_i + c - y_i)^2. \quad (2.13)$$

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, минимально удаленной от экспериментальных точек, использовался классический алгоритм, т.е. минимизировалась функция:  $S(k, b) = \sum_{i=1}^n (kx_i + b - y_i)^2$ . Оптимальные параметры линейной функции вычислялись по формулам:

$$k = \left( \sum_{i=1}^n \tilde{x}_i \tilde{y}_i \right) / \left( \sum_{i=1}^n \tilde{x}_i^2 \right),$$

$$b = \bar{y} - k\bar{x}, \quad \bar{x} = (\sum_{i=1}^n x_i)/n, \quad \bar{y} = (\sum_{i=1}^n y_i)/n, \quad (2.14)$$

$$\tilde{x}_i = x_i - \bar{x}, \quad \tilde{y}_i = y_i - \bar{y}.$$

Кроме того, применялся другой алгоритм, который дает еще меньшую дисперсию [154], чем классический. Подбор параметров  $k, b$  функции  $y=kx+b$  осуществлялся по минимуму суммы квадратов расстояний точек эксперимента до прямой, т.е. минимизировалась функция:

$$S(k, b) = \sum_{i=1}^n \frac{(kx_i + b - y_i)^2}{k^2 + 1}. \quad (2.15)$$

Заметим, что такой подход имеет два решения (две прямые), которые определяются из уравнения:

$$k^2 + \frac{\sum_{i=1}^n (\tilde{y}_i^2 - \tilde{x}_i^2)}{\sum_{i=1}^n \tilde{x}_i \tilde{y}_i} k - 1 = 0. \quad (2.16)$$

Затем вычислялись параметры  $b_1, b_2$  по формулам:

$$b_1 = \bar{y} - k_1 \bar{x}, \quad b_2 = \bar{y} - k_2 \bar{x}, \quad (2.17)$$

где  $k_1, k_2$  – корни уравнения (2.16).

Из двух прямых  $y = k_1 x + b_1$ ,  $y = k_2 x + b_2$  выбирается та, которая дает меньшее отклонение по сумме квадратов расстояний.

## ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 2

Объектами исследования были выбраны композиты на основе аморфных полярных полимеров ПВХ/СКН-18, ПВХ/СКН-26, ПВХ/СКН-40, смеси на основе кристаллизующихся полимеров ПЭНП/СКД-35, а также наполненный малыми добавками наноразмерной сажи СКН-26. Выбор объектов исследования обусловлен, во-первых, фундаментальными задачами исследования: влияния различных режимов термообработки на морфологию и физические свойства смесей полимеров разных классов, а во-вторых, достаточной изученностью физико-химических свойств отдельных компонентов и возможностью регулирования числа нитрильных групп.

Во 2-й главе приведена рецептура исследованных полимерных композитов, режимы термической обработки. Описаны методы исследования структуры, плотности, поверхностного натяжения, релаксационных и деформационно-прочностных характеристик полимерных смесей.

### **ГЛАВА 3. ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА МОРФОЛОГИЮ, ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ И ПРОЧНОСТНЫЕ СВОЙСТВА СМЕСЕЙ НЕКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛЯРНЫХ ПОЛИМЕРОВ**

#### **3.1. Формирование морфологии смеси поливинилхлорид/бутадиен-акрилонитрильный каучук с различным содержанием нитрильных групп под действием термообработки**

Свойства многокомпонентных систем определяются их морфологией, в формировании которой существенную роль играют химическое строение, надмолекулярная организация компонентов и взаимодействие молекул на границе раздела полимеров [10, 155]. Большое влияние на морфологию полимерных композиций оказывает способ приготовления. В работе [156] подчеркивается влияние температуры смешения на распределение компонентов и формирование морфологии вулканизатов на основе ПВХ и СКН.

Чтобы выявить особенности морфологии смесей ПВХ с СКН при различных технологических способах приготовления, изменении концентрации компонентов в широких пределах, а также величины взаимодействия молекул разных компонентов, были приготовлены композиты на основе ПВХ и СКН-18, СКН-26, СКН-40 как при температуре 418 К, т.е. выше температуры стеклования ПВХ ( $T_c \approx 363$  К), так и ниже  $T_c$  ПВХ при 103 К, когда в массу эластомера вводился порошок ПВХ с размерами частиц 100 мкм. Температуры стеклования СКН-18, СКН-26, СКН-40 соответственно равны 233 К, 243 К и 253 К, т.е. все композиты смешивались выше  $T_c$  каучуков. Структура смесей фиксировалась последующей поперечной химической сшивкой цепей серой при температуре 423 К и давлении 100 атм в оптимуме вулканизации.

Структура полученных композиций, изученная в проходящем поляризованном свете, показала, что смеси, приготовленные выше температуры стеклования ПВХ, более гомогенные, нежели приготовленные ниже  $T_c$  [16].

Величина диспергированных частиц ПВХ существенно зависит от концентрации ПВХ в эластомере [16], что отражается на положении максимума механических потерь в зависимости от температуры на примере смеси ПВХ с СКН-26 [35].

В связи с тем, что смешение выше температуры стеклования ПВХ приводит к более гомогенной системе, все дальнейшие исследования проводились с композитами, смешанными при температуре 418 К. Изменение структуры композиции наблюдалось при дальнейшей термообработке, т.е. смеси, полученные смешением выше температуры стеклования ПВХ, подвергались отжигу либо закалке.

После термостатирования в течение 4 ч при температуре 393 К с последующим охлаждением со скоростью 0,03 град/с (отжиг) происходит взаимопроникновение компонентов совместимой смеси ПВХ/СКН-40 и дальнейшее структурирование смеси (рисунок 3.1б).

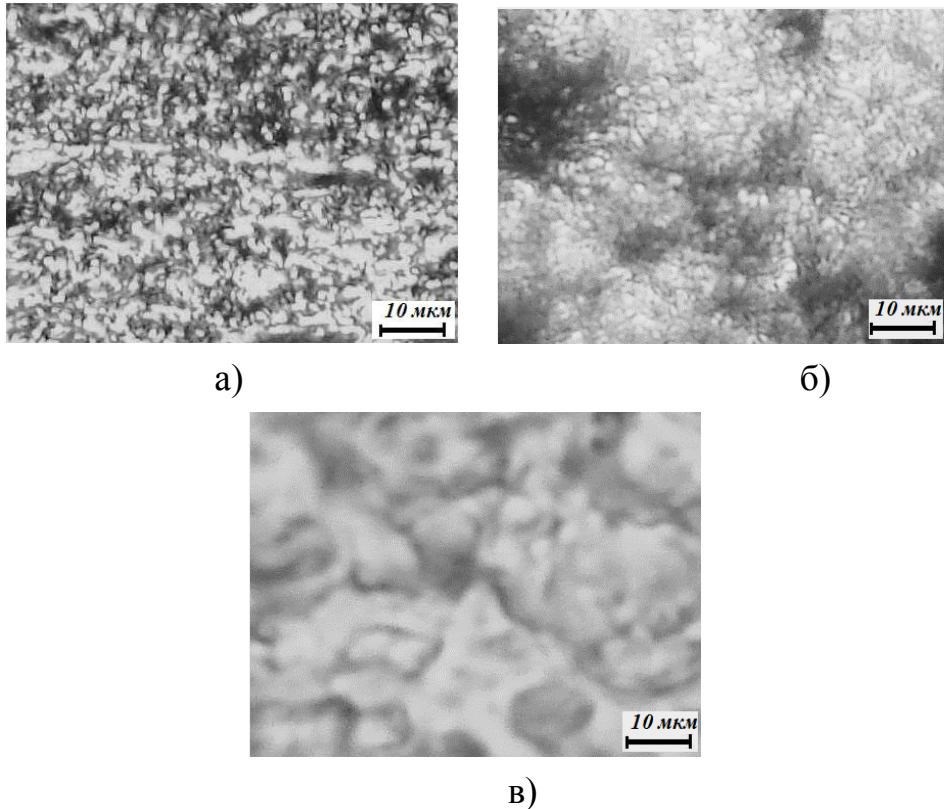


Рисунок 3.1 – Микрофотографии структуры смеси 50 масс. % ПВХ + 50 масс. % СКН-40: а) до термообработки; термостатированных в течение 4 часов при

температуре 393 К с последующим охлаждением со скоростью охлаждения: б) 0,03 град/с и в) 5 град/с

При охлаждении композитов со скоростью 5 град/с после 4-часовой выдержки при температуре 393 К (закалка) происходит фиксация разрыхленной структуры (рисунок 3.1в). Термическое воздействие на несовместимые смеси ПВХ/СКН-18 и ПВХ/СКН-26 приводит к разделению и дальнейшему структурированию отдельных компонентов [157]. Об этом свидетельствуют также данные состояния поверхности до температурной модификации и после, полученные на атомно-силовом микроскопе (рисунки 3.2–3.4) [158]. Рельефы поверхностей исходных образцов и термообработанных существенно различаются (рисунок 3.2а).

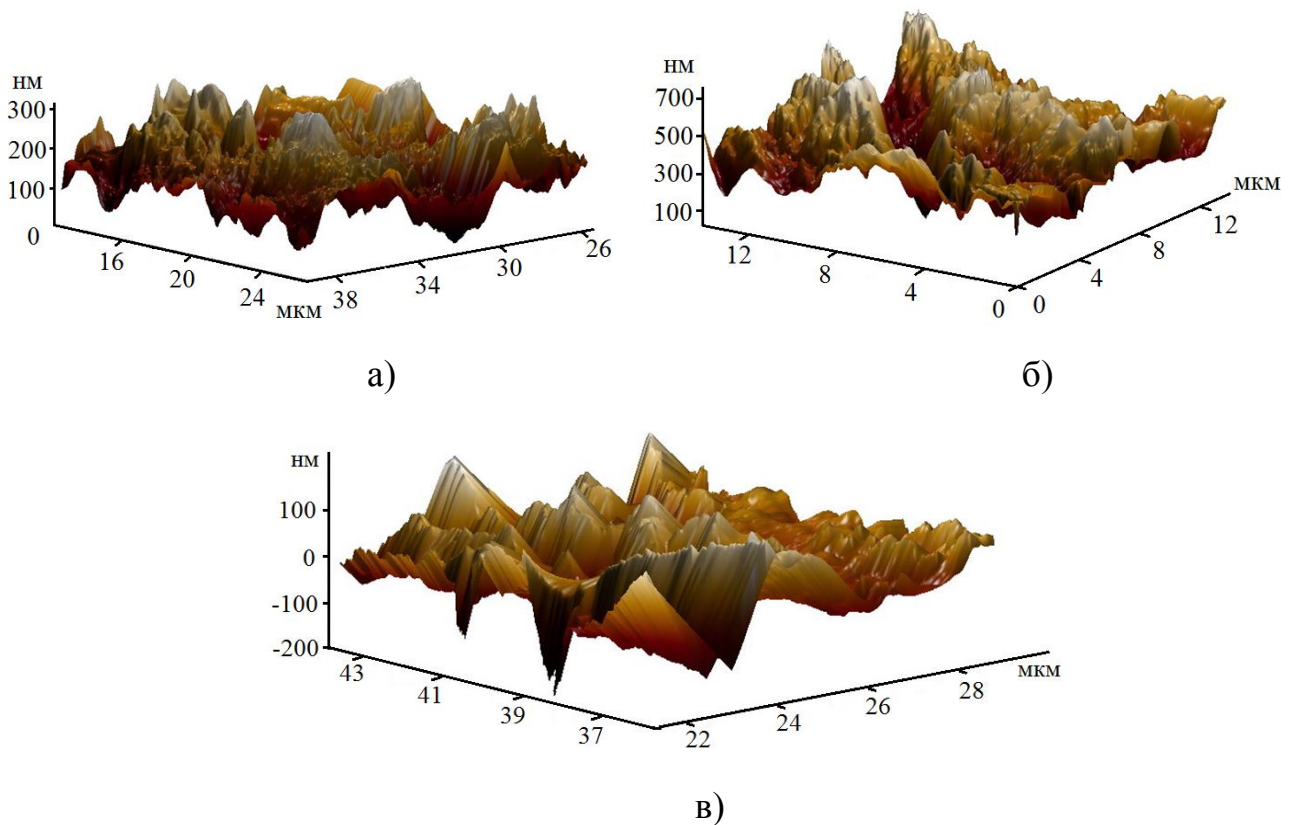


Рисунок 3.2 – Топография поверхности в формате 3D АСМ-изображения образцов смесей полимеров ПВХ/СКН-40 (соотношение компонентов 1:1): а) до термообработки; термостатированных в течение 4 часов при температуре 393 К с последующим охлаждением со скоростью: б) 0,03 град/с и в) 5 град/с

У исходной смеси ПВХ/СКН-40 поверхность представляет собой неровности в форме впадин и возвышенностей в виде холмов, где высота их с основания впадин ~300 нм (рисунок 3.2а). Термостатирование в течение 4 часов с последующим

медленным охлаждением приводит к увеличению шероховатости поверхности от 300 нм до ~700 нм (рисунок 3.2б), происходит дальнейшая диффузия компонентов смеси, увеличивается толщина межфазного слоя, формируется морфология как в объеме композиции, что приводит к образованию более рельефной поверхности. После быстрого охлаждения со скоростью 5 град/с происходит небольшое увеличение шероховатости до 350 нм (рисунок 3.2в).

Для композиции с несовместимыми компонентами ПВХ/СКН-26 высота шероховатостей достигает ~800 нм (рисунок 3.3а), а после термообработки рельеф сглаживается (рисунок 3.3б, в), т.е. изменение величины взаимодействия молекул разных компонентов существенно влияет на состояние поверхности.

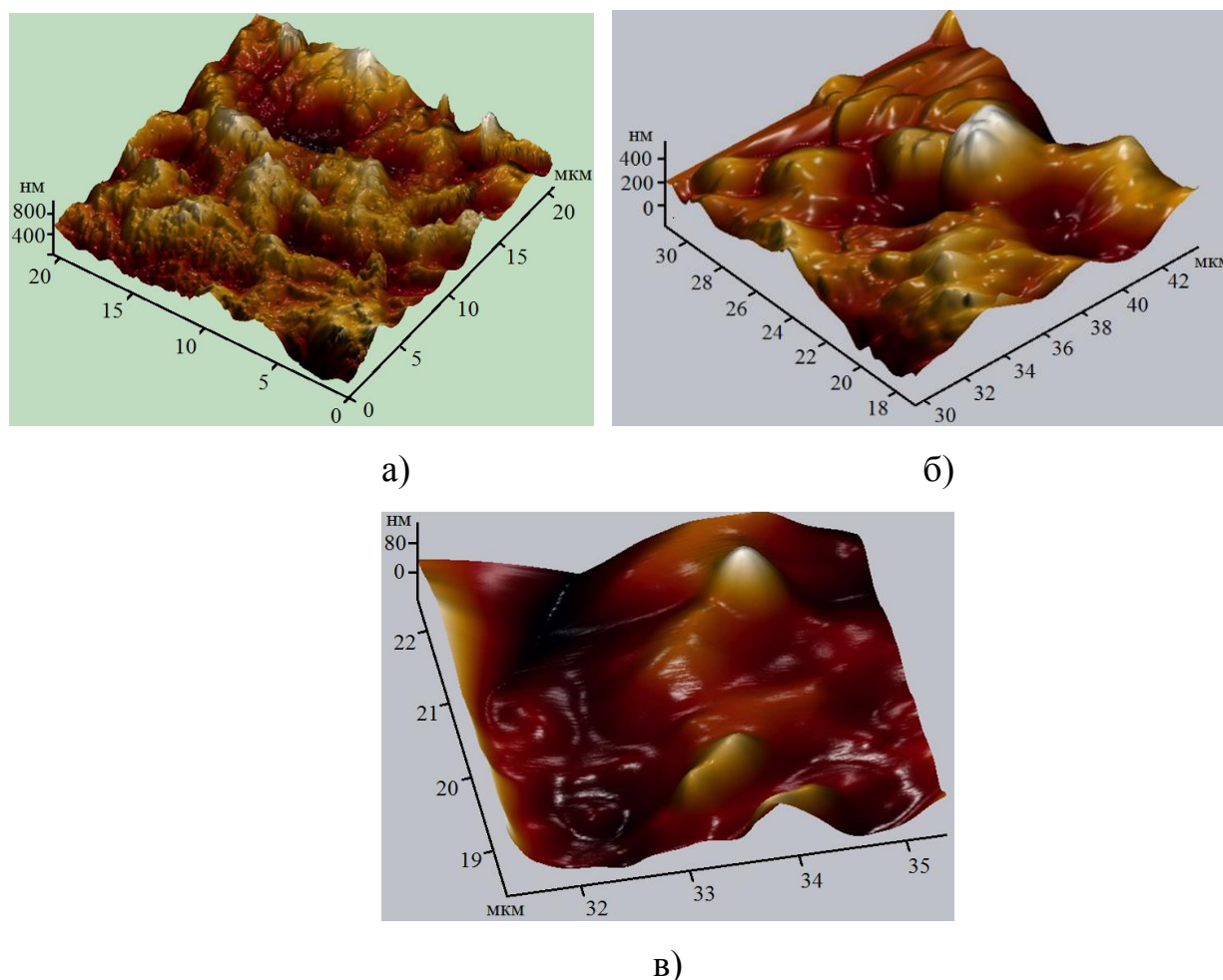


Рисунок 3.3 – Топография поверхности в формате 3D АСМ-изображения образцов смесей полимеров ПВХ/СКН-26 (соотношение компонентов 1:1): а) до термообработки; термостатированных в течение 4 часов при температуре 393 К с последующим охлаждением со скоростью: б) 0,03 град/с и в) 5 град/с

Аналогичная картина наблюдается и для смеси ПВХ/СКН-18 (рисунок 3.4).

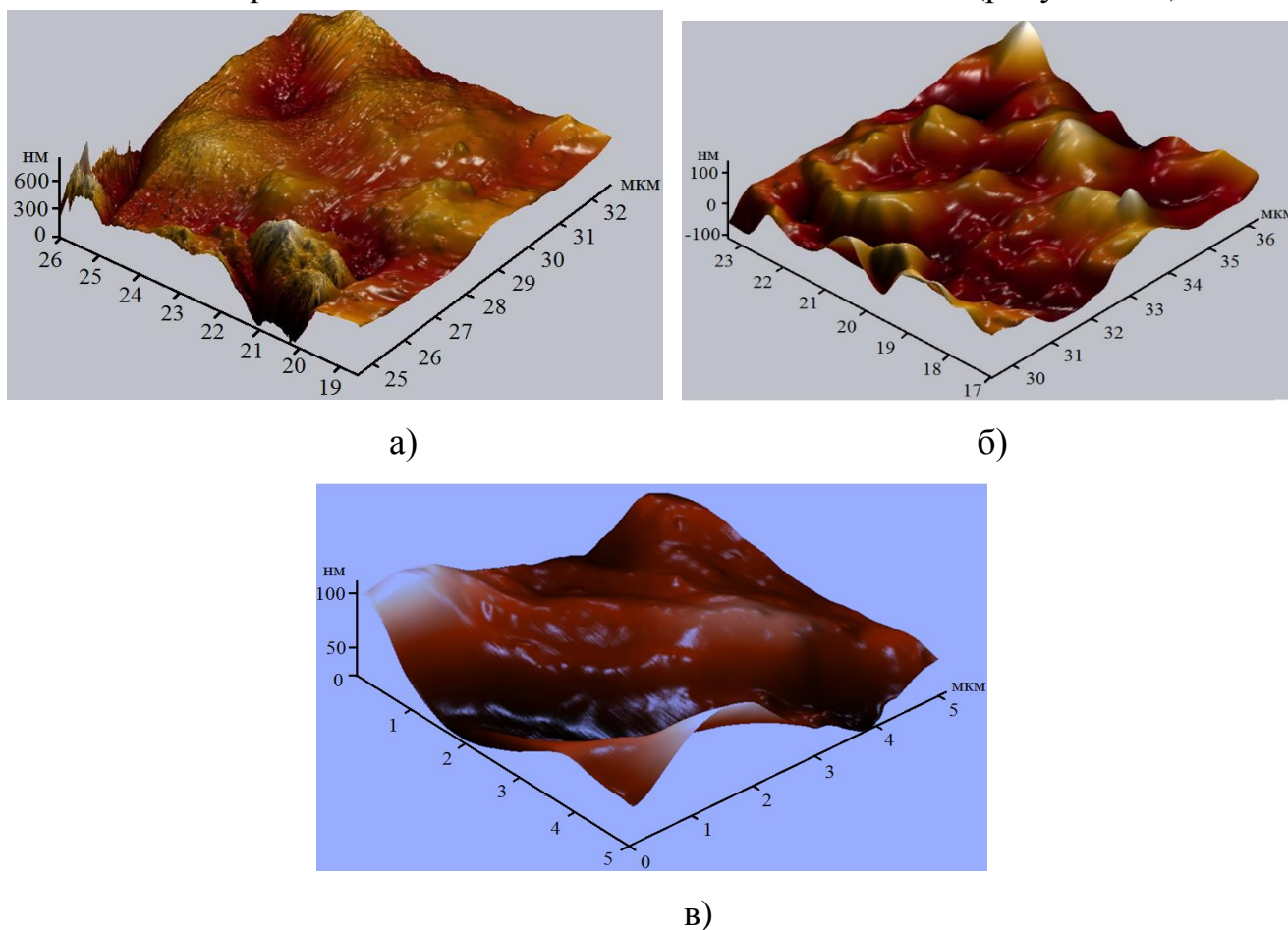


Рисунок 3.4 – Топография поверхности в формате 3D АСМ-изображения образцов смесей полимеров ПВХ/СКН-18 (соотношение компонентов 1:1): а) до термообработки; термостатированных в течение 4 часов при температуре 393 К с последующим охлаждением со скоростью: б) 0,03 град/с и в) 5 град/с

Термообработка смесей с несовместимыми компонентами ПВХ/СКН-26 и ПВХ/СКН-18 приводит к разделению компонентов и дальнейшему их структурированию.

Для композиции ПВХ/СКН-40 при соотношении компонентов 1:1 по массе в работе [159] авторы обнаружили промежуточный максимум механических потерь, подтверждающий образование развитого межфазного слоя. Температура отжига выше температуры стеклования ПВХ, поэтому происходит более свободное распределение сегментов и звеньев компонентов в зависимости от степени сродства полимеров, т.е. диффузионный слой либо увеличивается (ПВХ/СКН-40), либо уменьшается (ПВХ/СКН-26, ПВХ/СКН-18) [160, 161].

После быстрого охлаждения со скоростью 5 град/с на поверхности смесей ПВХ/СКН-40, ПВХ/СКН-26 и ПВХ/СКН-18 формируются остроконечные образования, высота которых варьируется от ~80 до ~350 нм (рисунки 3.2в, 3.3в, 3.4в) [158]. Авторы [162], наблюдавшие подобные конусы, утверждают, что макромолекулярные образования при осаждении пленок на пластинку из низкоуглеродной стали не содержат полярных групп. Если придерживаться этой гипотезы, то можно предположить, что полярные нитрильные группы каучуков и атомы хлора поливинилхлорида находятся внутри смеси, формируя морфологию как в объеме, так и на поверхности. В случае ПП, ПЭВП авторы [5, 113] наблюдали образование кристаллических структур. Однако обширное гало, обнаруженное нами на рентгенограмме смеси ПВХ/СКН-40 (рисунок 3.5), свидетельствует о том, что композиция аморфная.

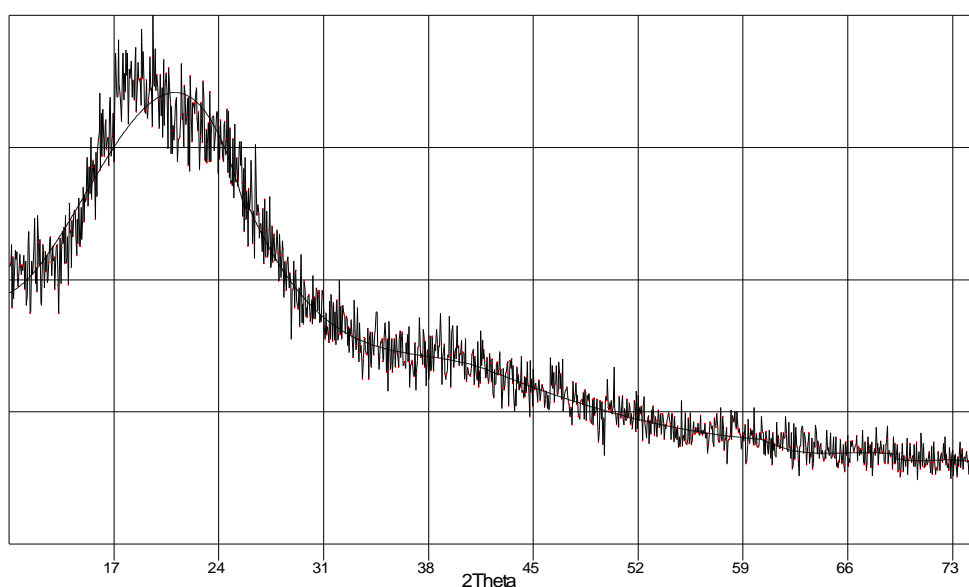


Рисунок 3.5 – Рентгенограмма смеси ПВХ/СКН-40 с соотношением компонентов 1:1 по весу

Таким образом, при смешении полимеров в вязкотекучем состоянии получаем неравновесные системы. Если смешивающие компоненты совместимы термодинамически (ПВХ/СКН-40), то при отжиге продолжается процесс взаимопроникновения молекул компонентов друг в друга. А в случае несовместимых систем происходит процесс «разделения» компонентов смесей, т.е. толщина диффузионного слоя уменьшается.



С целью выявления возникновения новых химических связей после термообработки для смеси с совместимыми компонентами ПВХ/СКН-40 были проведены исследования методом ИКС (рисунок 3.6).

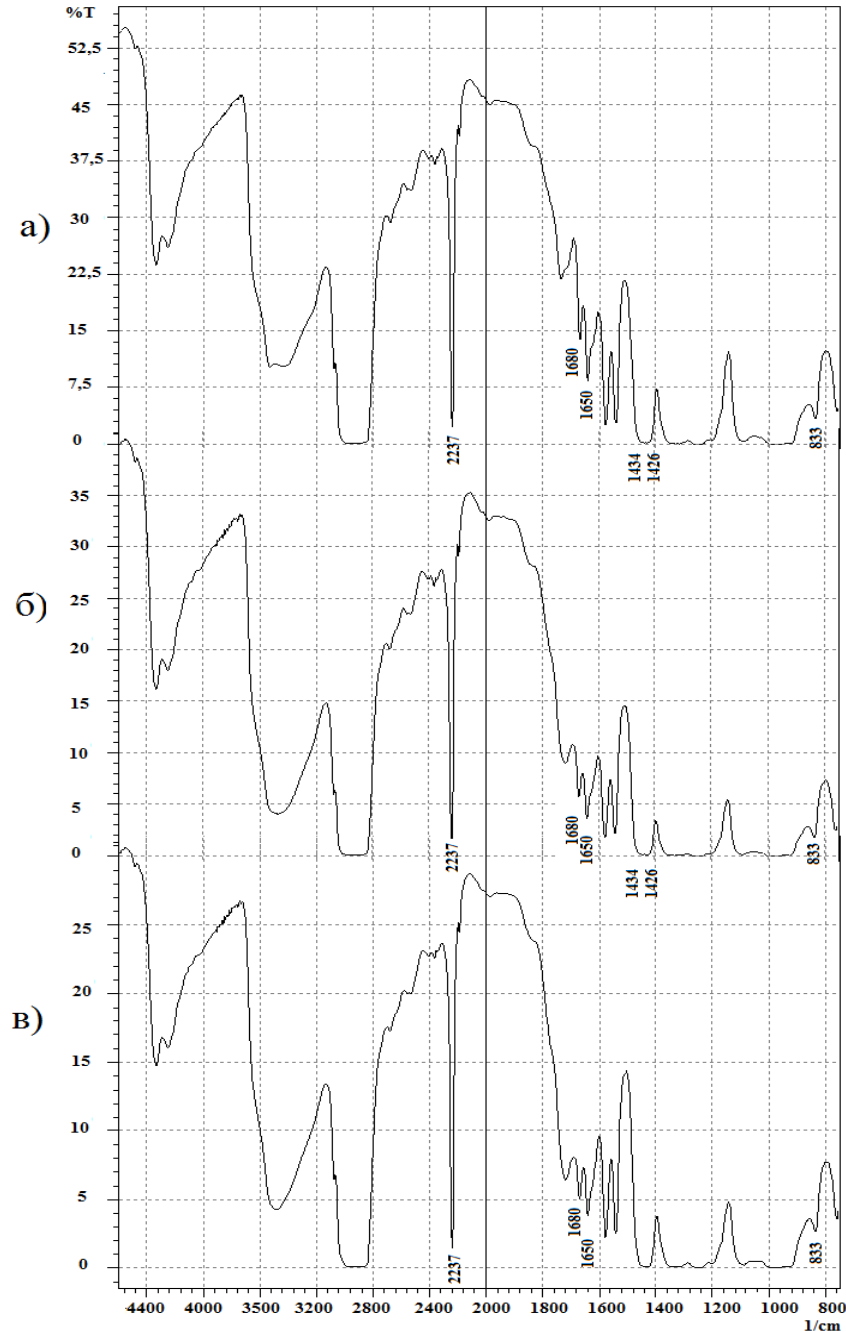


Рисунок 3.6 – ИК-спектры образцов смеси 50 масс. % СКН-40 + 50 масс. % ПВХ: а) до термообработки; термостатированных в течение 4 часов при температуре 393 К с последующим охлаждением со скоростью: б) 5 град/с и в) 0,03 град/с

Колебания в области 1650–1700  $\text{см}^{-1}$  соответствуют полосам поглощения функциональных групп, содержащихся в СКН-40. После термообработки

положения полос не меняются, а интенсивность немного уменьшается. Характеристическая полоса, соответствующая нитрильной группе (CN) при  $2237 \text{ см}^{-1}$ , также остается неизменной после термообработки. Полосы поглощения 833, 1426, 1434 соответствующие функциональным группам ПВХ, не меняются от длительной выдержки при температуре 393 К, т.е. деструкция смеси не происходит. Таким образом, ИК-спектры подтверждают, что под действием термообработки происходит изменение морфологии без образования химических связей.

### 3.2. Влияние термообработки на поверхностное натяжение полимерных смесей на основе аморфных полимеров

Зависимость поверхностного натяжения на границах раздела «твердое тело – жидкость», «твердое тело – пар» от времени выдержки для отожженных и закаленных образцов смеси на основе аморфных полимеров ПВХ/СКН-40 с различным содержанием компонентов приведены на рисунках 3.7–3.9.

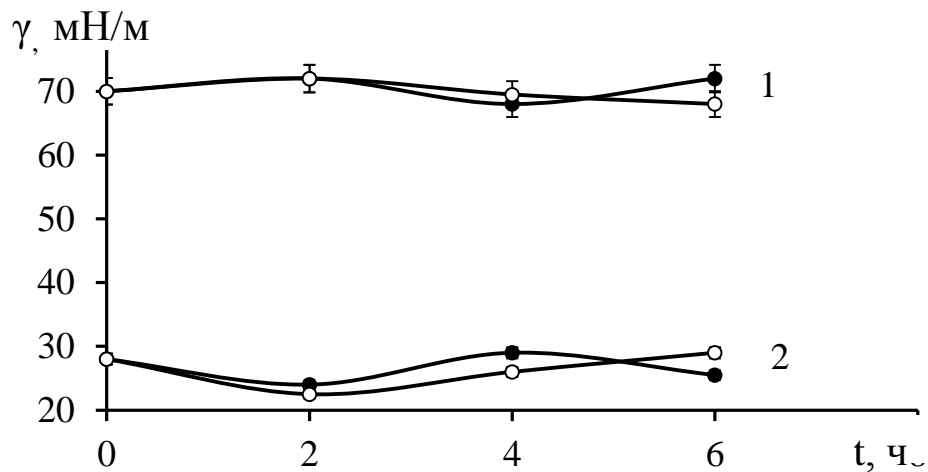


Рисунок 3.7 – Зависимость поверхностного натяжения на границах «твердое тело – пар» (кривые 1) и «твердое тело – жидкость» (кривые 2) от времени выдержки при температуре 393 К для охлажденных со скоростью 0,03 град/с (●) и 5 град/с (○) образцов смеси 80 масс. % ПВХ + 20 масс. % СКН-40

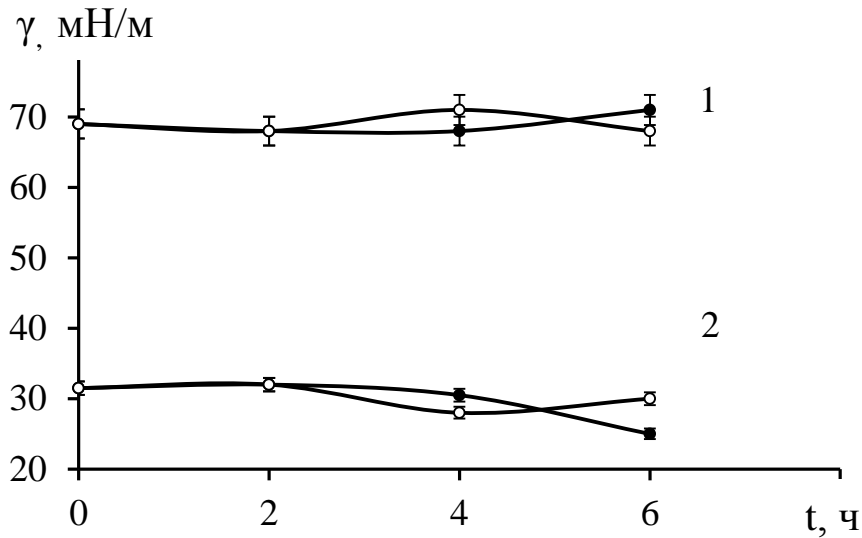


Рисунок 3.8 – Зависимость поверхностного натяжения на границах «твердое тело – пар» (кривые 1) и «твердое тело – жидкость» (кривые 2) от времени выдержки при температуре 393 К для охлажденных со скоростью 0,03 град/с (●) и 5 град/с (○) образцов смеси 50 масс. % ПВХ + 50 масс. % СКН-40

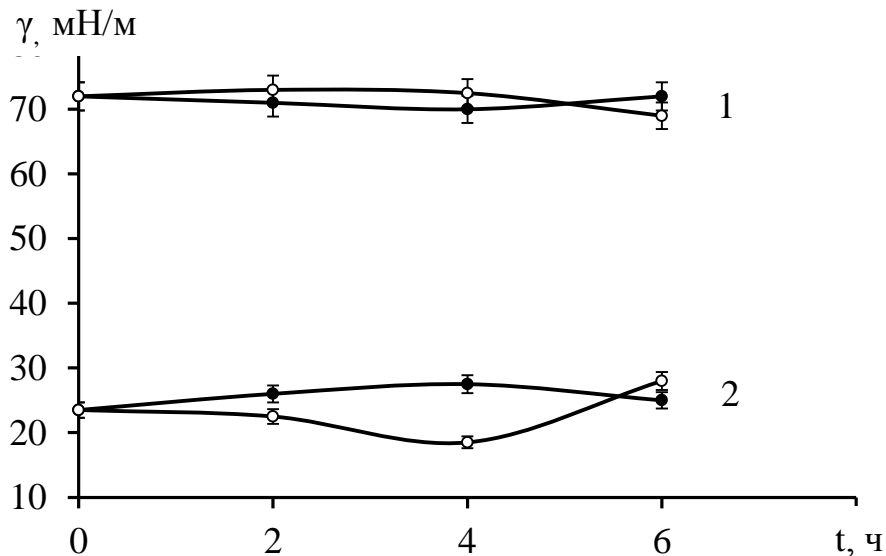


Рисунок 3.9 – Зависимость поверхностного натяжения на границах «твердое тело – пар» (кривые 1) и «твердое тело – жидкость» (кривые 2) от времени выдержки при температуре 393 К для охлажденных со скоростью 0,03 град/с (●) и 5 град/с (○) образцов смеси 20 масс. % ПВХ + 80 масс. % СКН-40

Из рисунков видно, что после 2-часовой термообработки поверхностное натяжение практически не меняется. По-видимому, это связано с тем, что 2 часов недостаточно для снятия внутренних напряжений в системе. Для всех трех концентраций характерно, что кривые поверхностного натяжения на границе

«твердое тело – жидкость» отожженных образцов лежат выше закаленных, вплоть до времени выдержки 6 ч. ПВХ и СКН-40 образуют при механическом смешении в вязкотекучем состоянии микрогетерогенную систему, и при длительном отжиге происходит гомогенизация смеси, что приводит к уменьшению поверхностного натяжения в случае отожженных образцов. При закалке же происходит фиксация разрыхленной структуры, характерной при температуре выше  $T_c$ , сегменты не успевают принять энергетически выгодные положения, что приводит к увеличению поверхностного натяжения.

### 3.3. Зависимость деформационно-прочностных характеристик композиций ПВХ/СКН-18, ПВХ/СКН-26, ПВХ/СКН-40 от различных режимов термообработки

Термообработанные образцы испытывались на прочность методом растяжения [163]. Результаты приведены на рисунках 3.10–3.13.

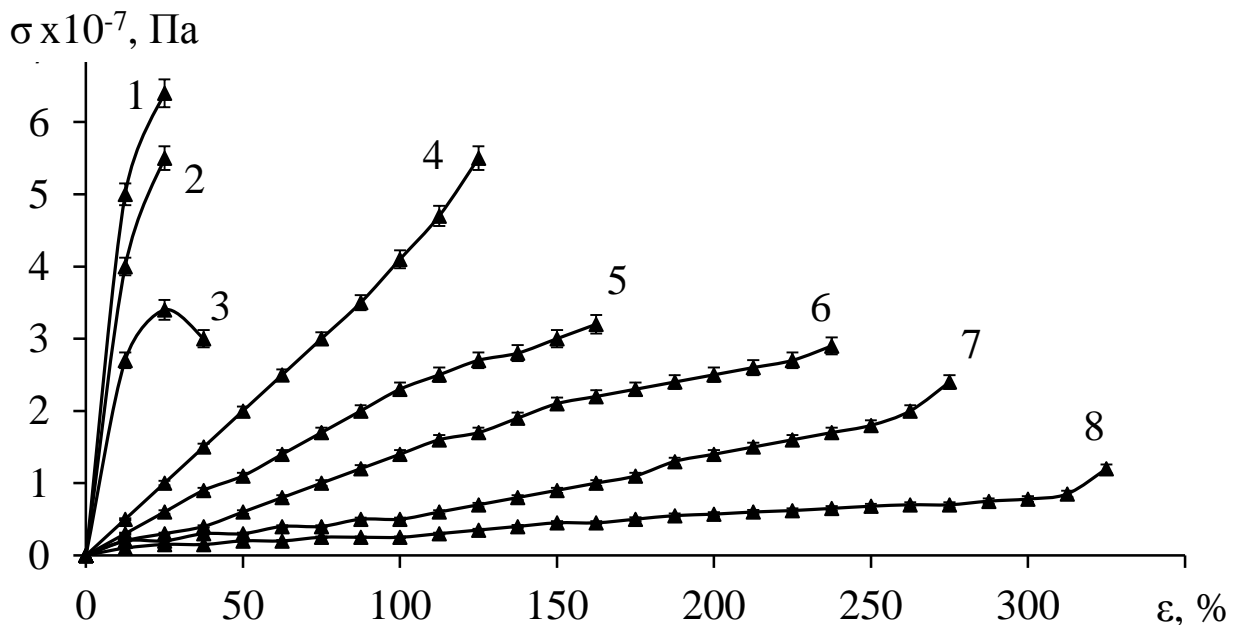


Рисунок 3.10 – Концентрационная зависимость напряжения ( $\sigma$ ) от деформации ( $\epsilon$ ) для смесей ПВХ/СКН-40 в соотношении компонентов: 1 – 100 масс. % ПВХ; 2 – 90 масс. % + 10 масс. %; 3 – 80 масс. % + 20 масс. %; 4 – 70 масс. % + 30 масс. %; 5 – 50 масс. % + 50 масс. %; 6 – 30 масс. % + 70 масс. %; 7 – 20 масс. % + 80 масс. %; 8 – 100 масс. % СКН-40 соответственно

Каждая точка – это среднее из двадцати испытанных образцов. Относительная погрешность составляет 3–4 % от полученной величины. Из рисунка 3.10 видно, что прочность смесей с концентрациями 70 масс. % ПВХ + 30 масс. % СКН-40 выше аддитивных значений. При данной концентрации объемные доли полимеров примерно равны и оба компонента могут образовывать непрерывные фазы, что способствует упрочнению композиции в целом [164].

Добавление 20 масс. % ПВХ в матрицу СКН-40 также приводит к повышению прочности, т.к. по теории Гриффита [165] растущая трещина, встретив на пути твердую частицу (в нашем случае частица ПВХ), рассеивается на множество мелких трещин, меняя направление, и для её дальнейшего роста требуется затратить больше энергии. После 2-часового термостатирования повышается прочность охлажденной со скоростью 5 град/с смеси 70 масс. % ПВХ + 30 масс. % СКН-40 примерно на 13 % (рисунок 3.11).

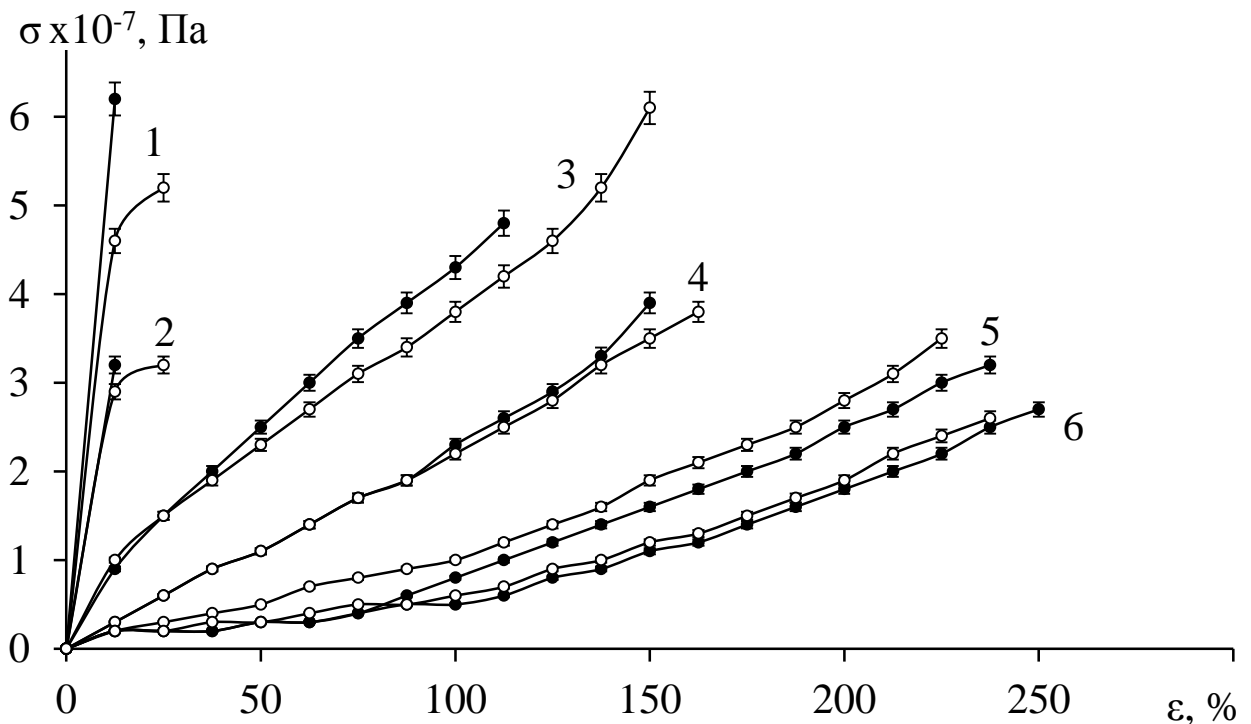


Рисунок 3.11 – Зависимость напряжения ( $\sigma$ ) от деформации ( $\varepsilon$ ) для отожженных ( $\bullet$ ) в течение 2 ч и закаленных ( $\circ$ ) образцов смеси ПВХ/СКН-40 при соотношении компонентов: 1 – 90 масс. % + 10 масс. %; 2 – 80 масс. % + 20 масс. %; 3 – 70 масс. % + 30 масс. %; 4 – 50 масс. % + 50 масс. %; 5 – 30 масс. % + 70 масс. %; 6 – 20 масс. % + 80 масс. % соответственно

С увеличением времени термостатирования до 4 и 6 часов появляются значительные изменения прочностных характеристик термообработанных смесей. Кривые медленно охлажденных образцов с большим содержанием ПВХ расположены выше быстро охлажденных, а с увеличением содержания СКН-40 наблюдается обратная картина (рисунки 3.12, 3.13). По-видимому, это связано с различной степенью изменения надмолекулярных структур исходных компонентов и переходного слоя [166].

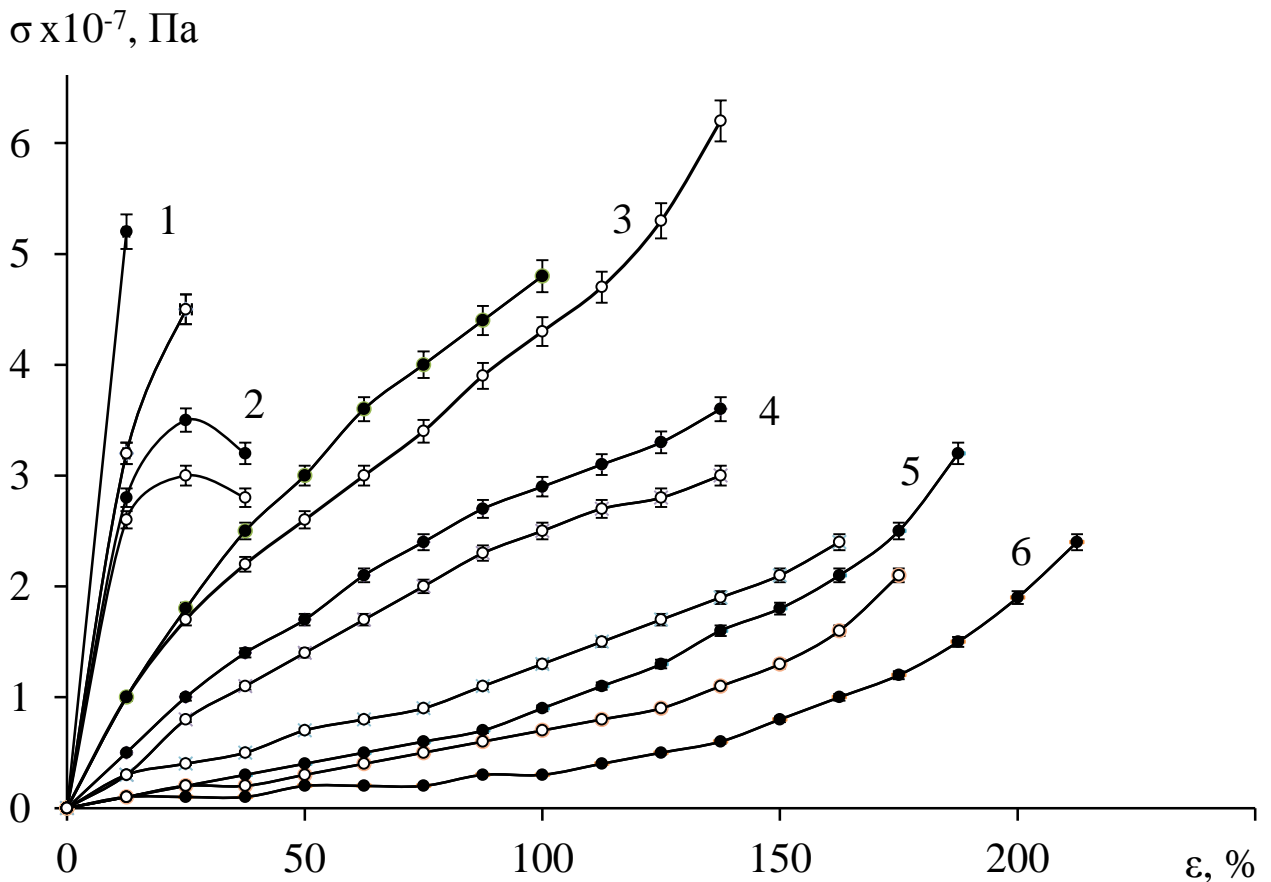


Рисунок 3.12 – Зависимость напряжения ( $\sigma$ ) от деформации ( $\varepsilon$ ) для термостатированных в течение 4 часов с последующим охлаждением со скоростью 0,03 град/с (•) и 5 град/с (◦) образцов смеси ПВХ/СКН-40 при соотношении компонентов: 1 – 90 масс. % + 10 масс. %; 2 – 80 масс. % + 20 масс. %; 3 – 70 масс. % + 30 масс. %; 4 – 50 масс. % + 50 масс. %; 5 – 30 масс. % + 70 масс. %; 6 – 20 масс. % + 80 масс. % соответственно [167, 168]

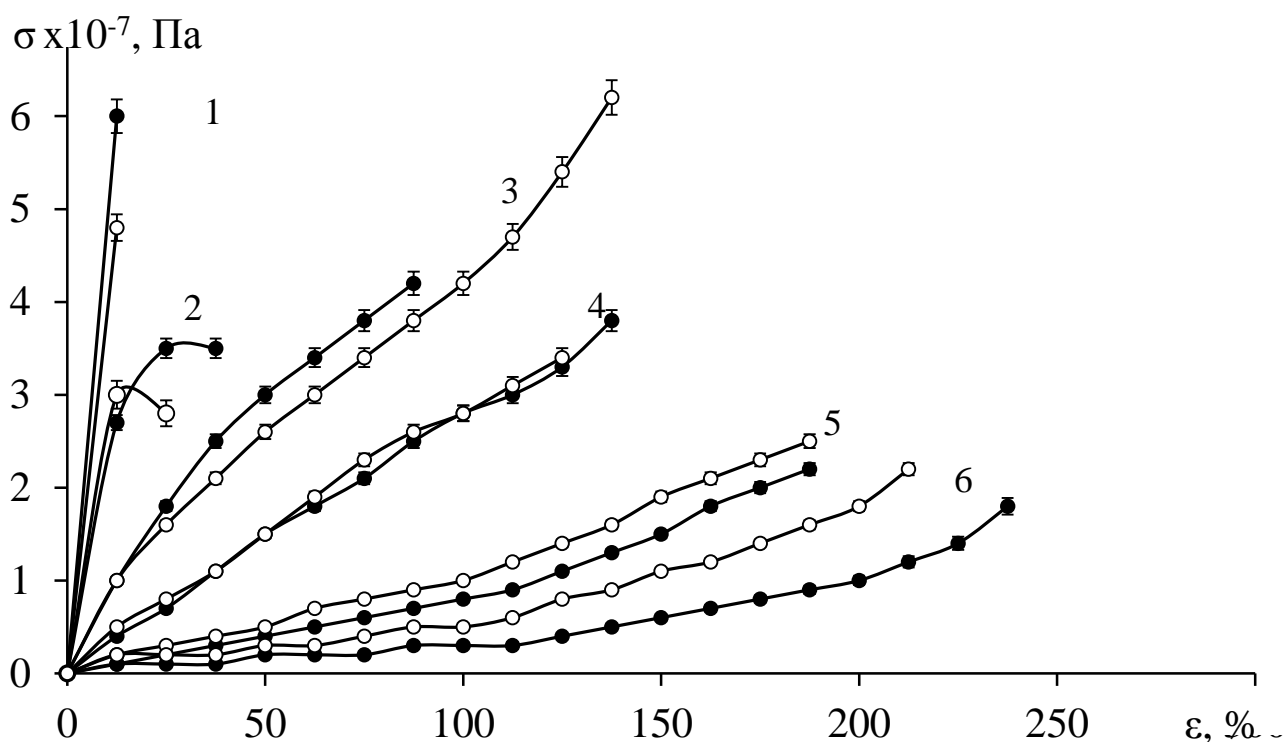


Рисунок 3.13 – Зависимость напряжения ( $\sigma$ ) от деформации ( $\varepsilon$ ) для термостатированных в течение 6 часов с последующим охлаждением со скоростью 0,03 град/с (●) и 5 град/с (○) образцов смеси ПВХ/СКН-40 при соотношении компонентов: 1 – 90 масс. % + 10 масс. %; 2 – 80 масс. % + 20 масс. %; 3 – 70 масс. % + 30 масс. %; 4 – 50 масс. % + 50 масс. %; 5 – 30 масс. % + 70 масс. %; 6 – 20 масс. % + 80 масс. % соответственно

Зависимости разрушающего напряжения ( $\sigma_p$ ) от концентрации компонентов (С) для различных режимов термообработки представлены на рисунках 3.14–3.16. Из данных концентрационных зависимостей напряжения компонентов смеси ПВХ/СКН-40 при различных режимах термообработки видно, что прочность композиции с составом 70 масс. % ПВХ + 30 масс. % СКН-40 значительно повышается после закалки, а после отжига понижается, и эта разница в прочности увеличивается со временем выдержки при температуре 393 К [157, 158]. По-видимому, закалка фиксирует образующуюся под действием температуры разрыхленную структуру. У сегментов и звеньев макромолекул появляется больше свободного объема, необходимого для релаксации при деформации.

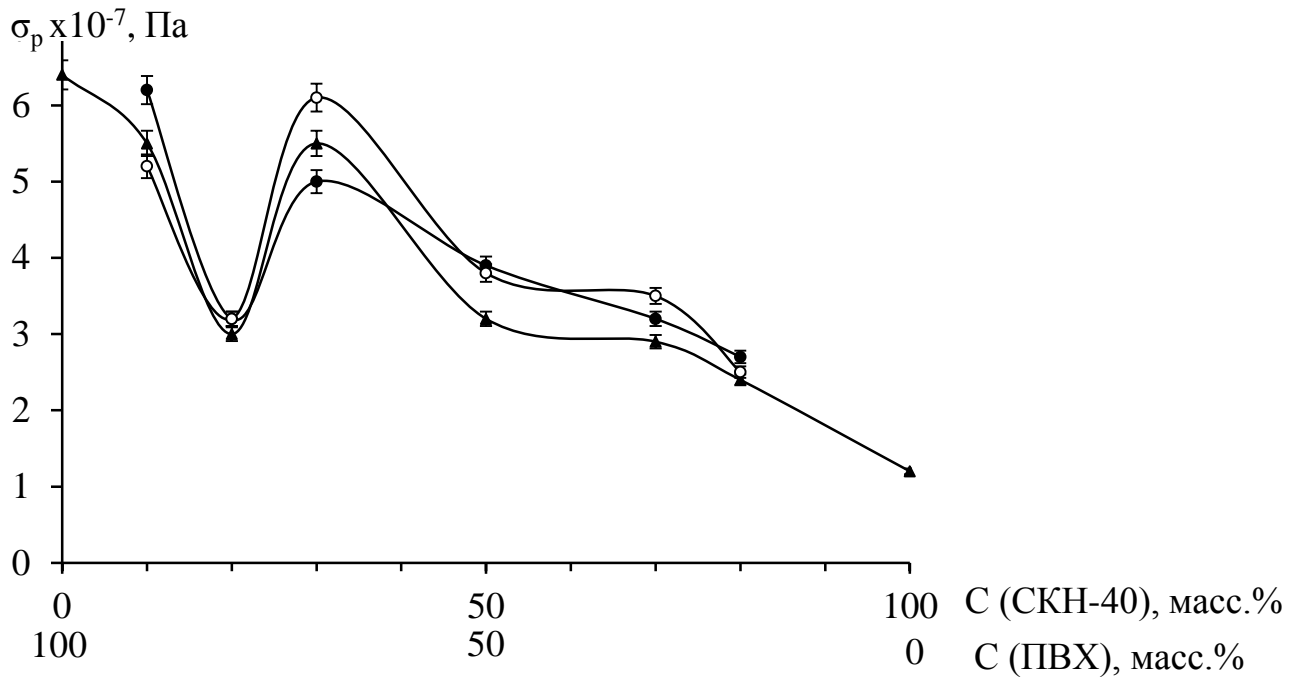


Рисунок 3.14 – Зависимость разрушающего напряжения ( $\sigma_p$ ) от концентрации ( $C$ ) компонентов смеси ПВХ/СКН-40 для исходных (▲), термостатированных в течение 2 часов с последующим охлаждением со скоростью 0,03 град/с (●) и со скоростью охлаждения 5 град/с (○) образцов

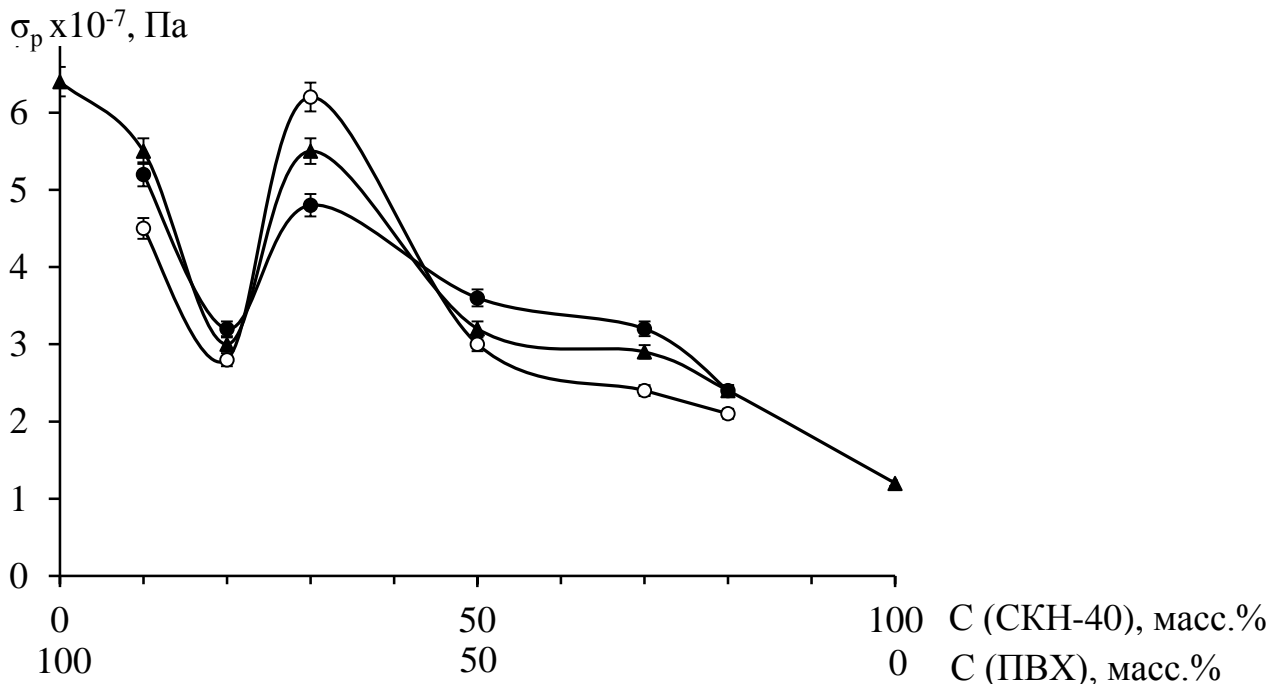


Рисунок 3.15 – Зависимость разрушающего напряжения ( $\sigma_p$ ) от концентрации ( $C$ ) компонентов смеси ПВХ/СКН-40 для исходных (▲), термостатированных в течение 4 часов с последующим охлаждением со скоростью 0,03 град/с (●) и со скоростью охлаждения 5 град/с (○) образцов



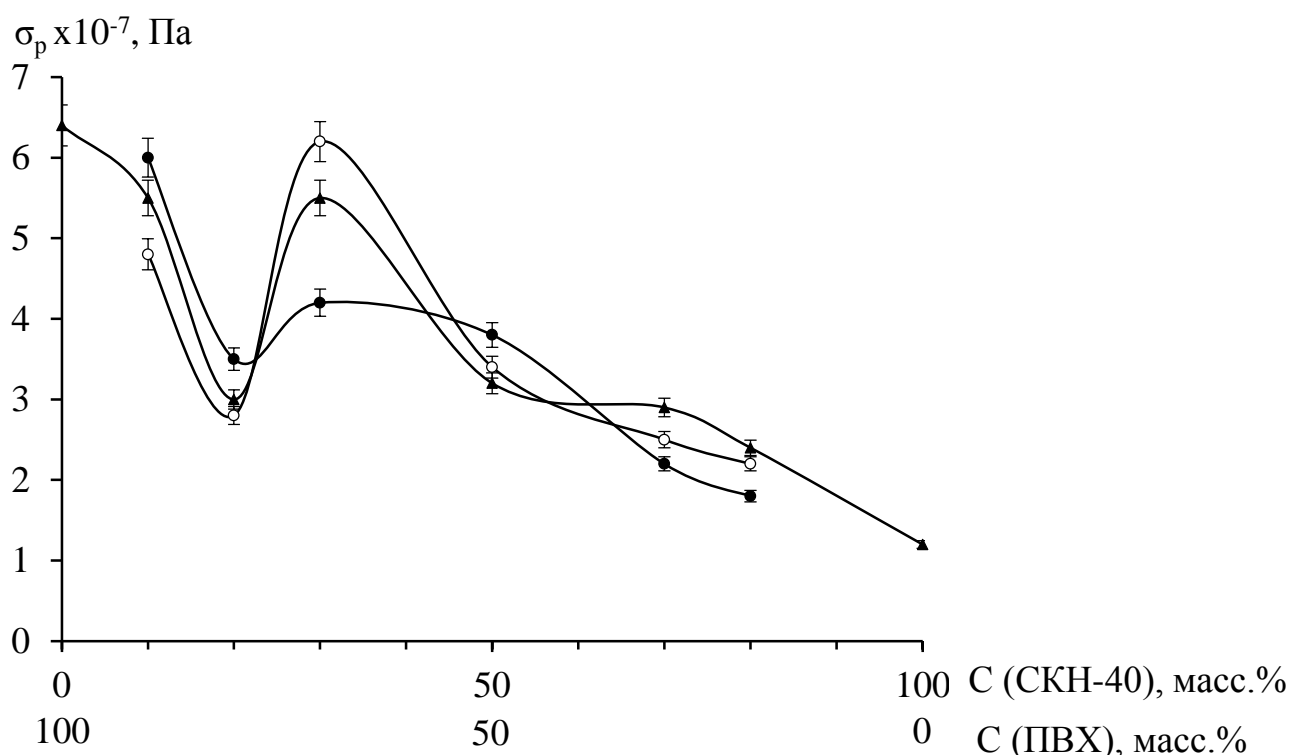


Рисунок 3.16 – Зависимость разрушающего напряжения ( $\sigma_p$ ) от концентрации (С) компонентов смеси ПВХ/СКН-40 для исходных ( $\blacktriangle$ ), термостатированных в течение 6 часов с последующим охлаждением со скоростью 0,03 град/с ( $\bullet$ ) и со скоростью охлаждения 5 град/с ( $\circ$ ) образцов

В композиции 50 масс. % ПВХ + 50 масс. % СКН-40 наблюдается повышение прочности после отжига. При данной концентрации объемное содержание эластомера больше, чем термопласта, и дальнейшее взаимопроникновение компонентов, происходящее при отжиге смесей с совместимыми компонентами, приводит к повышению прочности.

В.Е. Гуль с сотрудниками наблюдали, что для чистых полимеров кривые прочности исходных образцов лежат между отожженными и закаленными [112, 113], однако в нашем случае такой закономерности не наблюдается для большинства исследованных смесей.

Деформационно-прочностные свойства смеси ПВХ/СКН-26 под действием термообработки снижаются по сравнению с исходными системами (рисунок 3.17).

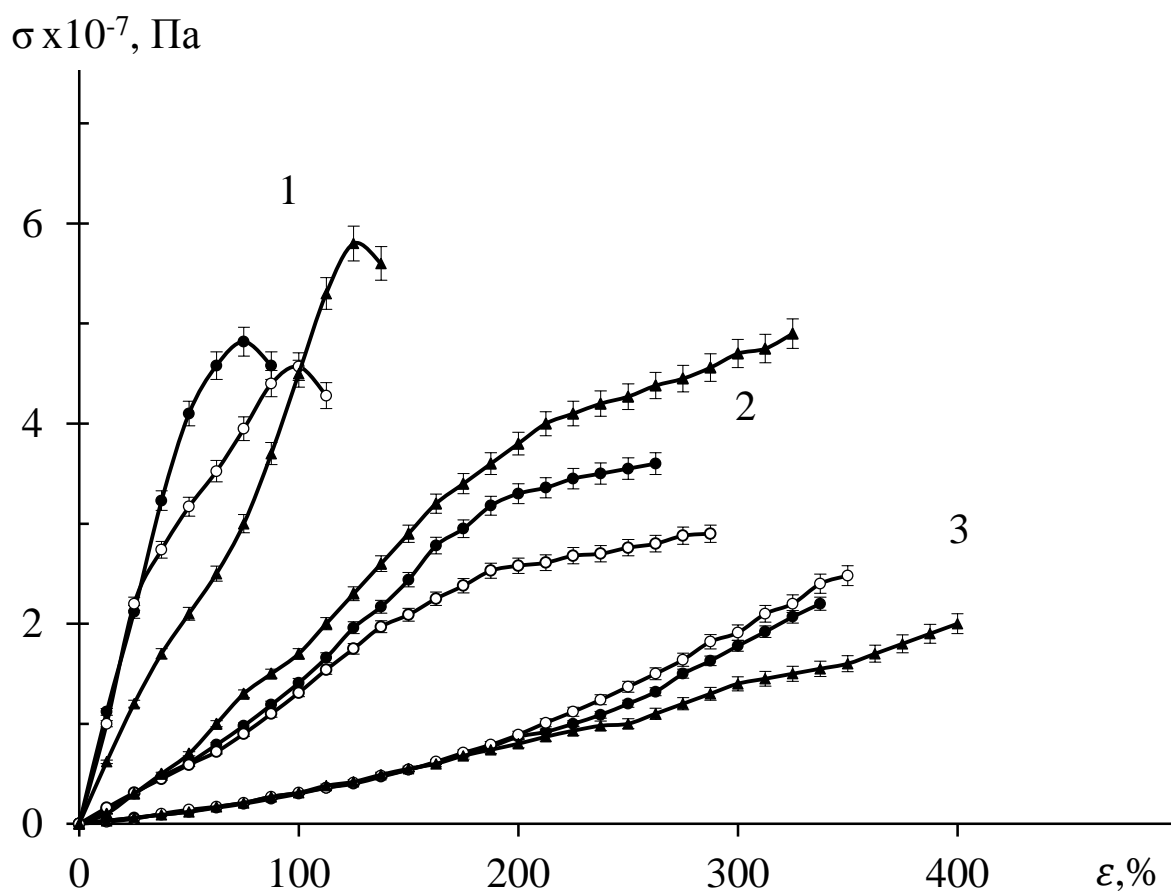


Рисунок 3.17 – Зависимость напряжения ( $\sigma$ ) от деформации ( $\varepsilon$ ) для исходных ( $\blacktriangle$ ), термостатированных в течение 4 часов с последующим охлаждением со скоростью 0,03 град/с ( $\bullet$ ) и со скоростью охлаждения 5 град/с ( $\circ$ ) образцов смеси ПВХ/СКН-26 при соотношении компонентов: 1 – 80 масс. % + 20 масс. %; 2 – 50 масс. % + 50 масс. %; 3 – 20 масс. % + 80 масс. % соответственно

В связи с тем, что система ПВХ/СКН-26 несовместима и гетерогенна под действием температуры происходит разделение компонентов, которое приводит к ухудшению прочностных характеристик. Однако при преобладании каучука при концентрации 20 масс. % ПВХ + 80 масс. % СКН-26 прочность после закалки и отжига повышается, что связано с упрочнением эластомера поливинилхлоридом.

Аналогичная картина наблюдается и для смеси ПВХ/СКН-18, причем чем меньше сродство полимеров, тем сильнее падает прочность после термообработки. В этих системах так же, как и в ПВХ/СКН-40, можно видеть, что положение кривых отжига и закалки меняется с увеличением доли каучука (рисунок 3.18).

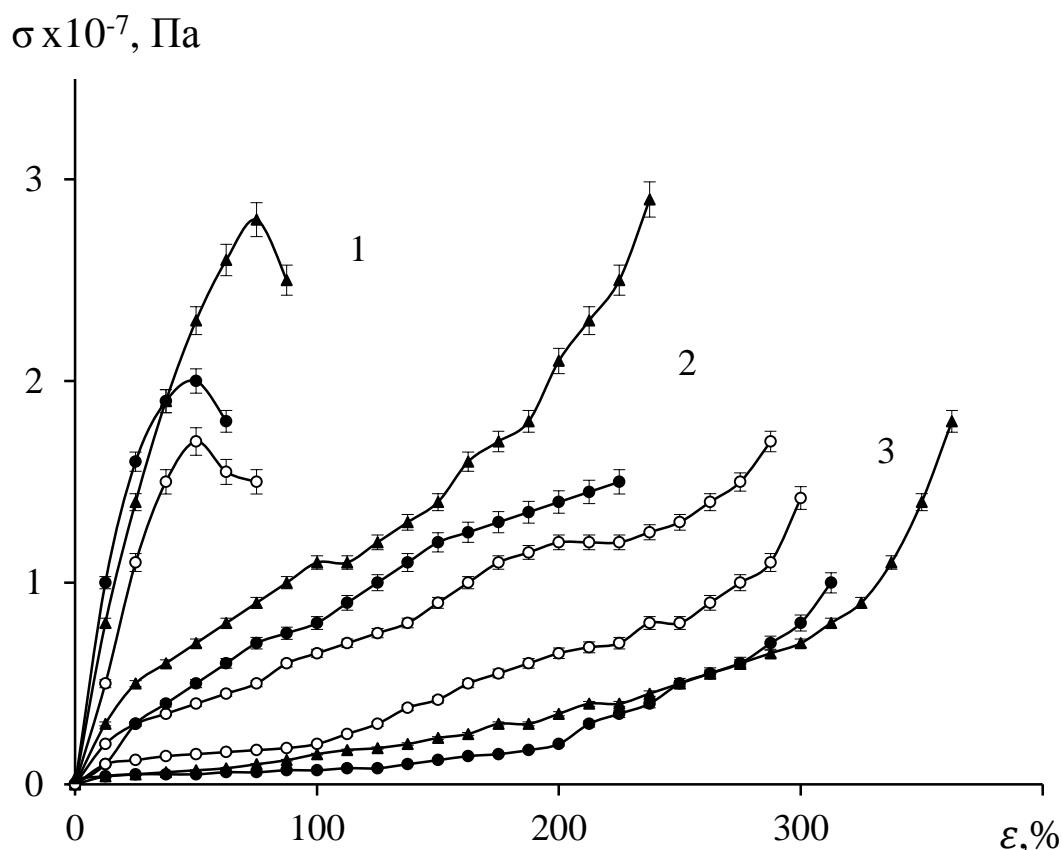


Рисунок 3.18 – Зависимость напряжения ( $\sigma$ ) от деформации ( $\varepsilon$ ) для исходных ( $\blacktriangle$ ), термостатированных в течение 4 часов с последующим охлаждением со скоростью 0,03 град/с ( $\bullet$ ) и со скоростью охлаждения 5 град/с ( $\circ$ ) образцов смеси ПВХ/СКН-18 при соотношении компонентов: 1 – 80 масс. % + 20 масс. %; 2 – 50 масс. % + 50 масс. %; 3 – 20 масс. % + 80 масс. % соответственно

Деформационно-прочностные характеристики быстро охлажденных образцов при концентрации 20 масс. % ПВХ + 80 масс. % СКН-18 выше медленно охлажденных (рисунок 3.18), что связано с образованием дополнительного свободного объема, необходимого для релаксации кинетических единиц.

В зависимости от времени выдержки прочности образцов смеси ПВХ/СКН-40 для разных концентраций ведут себя по-разному. В случае преобладания одного компонента над другим кривые прочности отожженных образцов лежат выше закаленных (рисунок 3.19а, б, г, д, е).

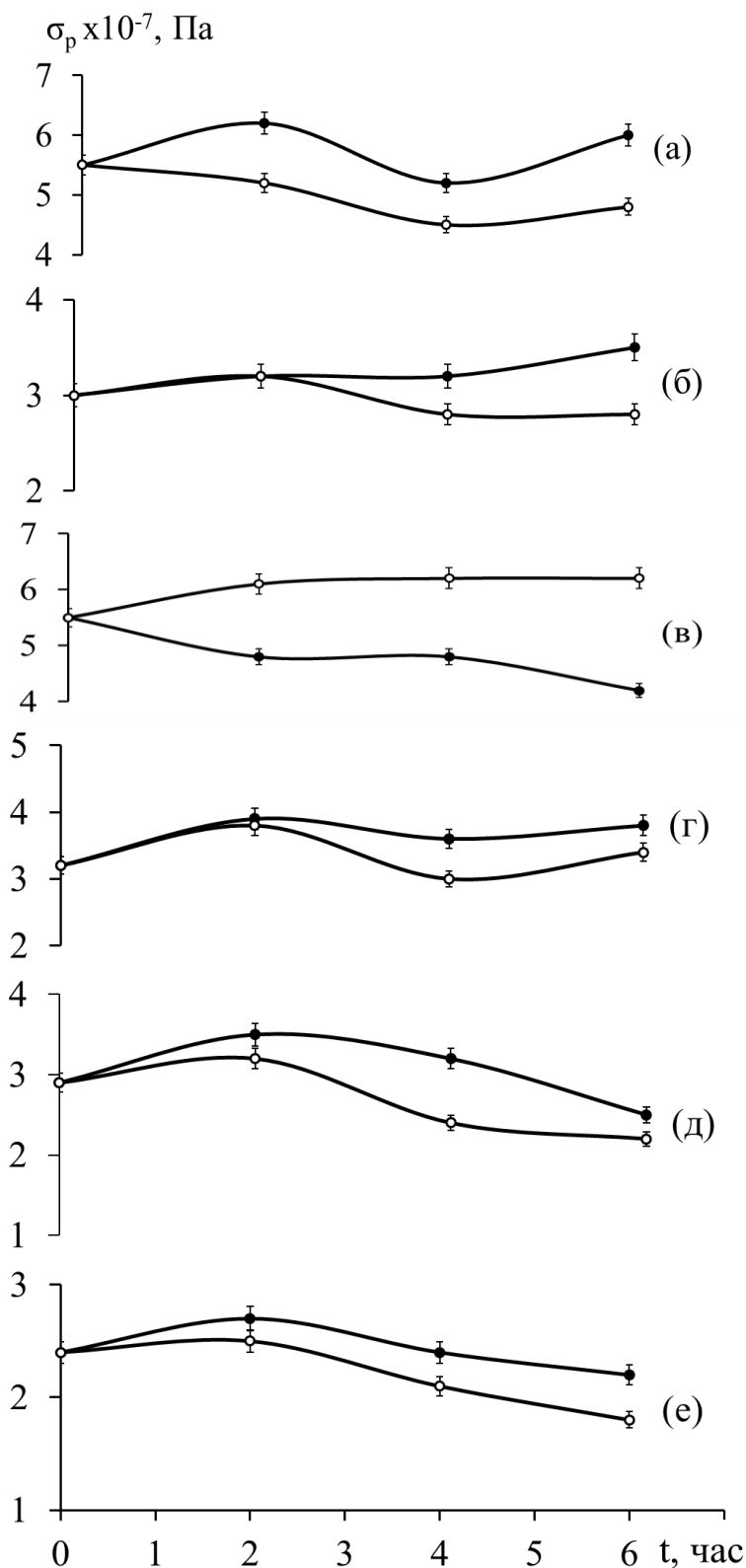


Рисунок 3.19 – Зависимости разрывного напряжения ( $\sigma_p$ ) от времени выдержки ( $t$ ) при температуре 393 К образцов смеси ПВХ/СКН-40: а) 90 масс. % + 10 масс. %; б) 80 масс. % + 20 масс. %; в) 70 масс. % + 30 масс. %; г) 50 масс. % + 50 масс. % д) 30 масс. % + 70 масс. %; е) 20 масс. % + 80 масс. % соответственно (скорость охлаждения 0,03 град/с (●) и 5 град/с (○))

Для композиций ПВХ/СКН-26, ПВХ/СКН-18 аналогичной зависимости не наблюдается (рисунки 3.20, 3.21).

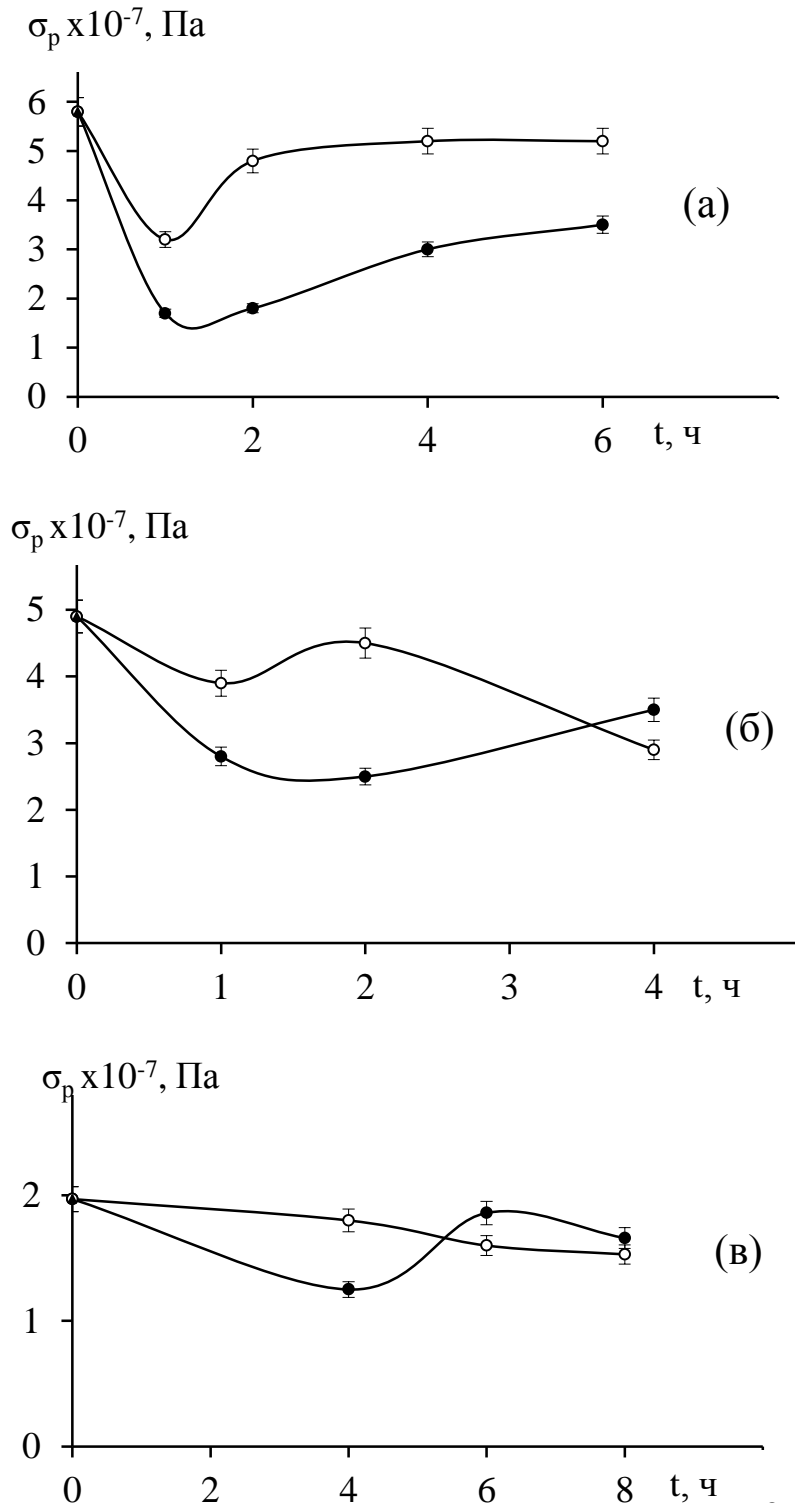


Рисунок 3.20 – Зависимости разрывного напряжения  $\sigma_p$  от времени выдержки ( $t$ ) при температуре  $120^{\circ}\text{C}$  образцов смеси ПВХ/СКН-26: а) 90 масс. % + 10 масс. %; б) 50 масс. % + 50 масс. %; в) 30 масс. % + 70 масс. % соответственно (скорость охлаждения 0,03 град/с ( $\bullet$ ) и 5 град/с ( $\circ$ )) [169–171]

При концентрации 70 масс. % ПВХ + 30 масс. % СКН-40, при которой объемные доли компонентов примерно равны, прочность образцов, охлажденных со скоростью 5 град/с, выше охлажденных со скоростью 0,03 град/с (рисунок 3.19в). Падение прочности при термообработке несовместимых смесей ПВХ/СКН-26, ПВХ/СКН-18 связано с уменьшением доли переходного слоя вследствие разделения компонентов и образования перенапряжений в межфазном слое (рисунки 3.20, 3.21) [16, 172]. Дальнейший отжиг приводит к снятию перенапряжений, в результате чего возрастает разрывное напряжение отожженных образцов (рисунок 3.20а, б). Для смеси ПВХ/СКН-18 наблюдаются перегибы на зависимости прочности от времени выдержки (рисунок 3.21а).

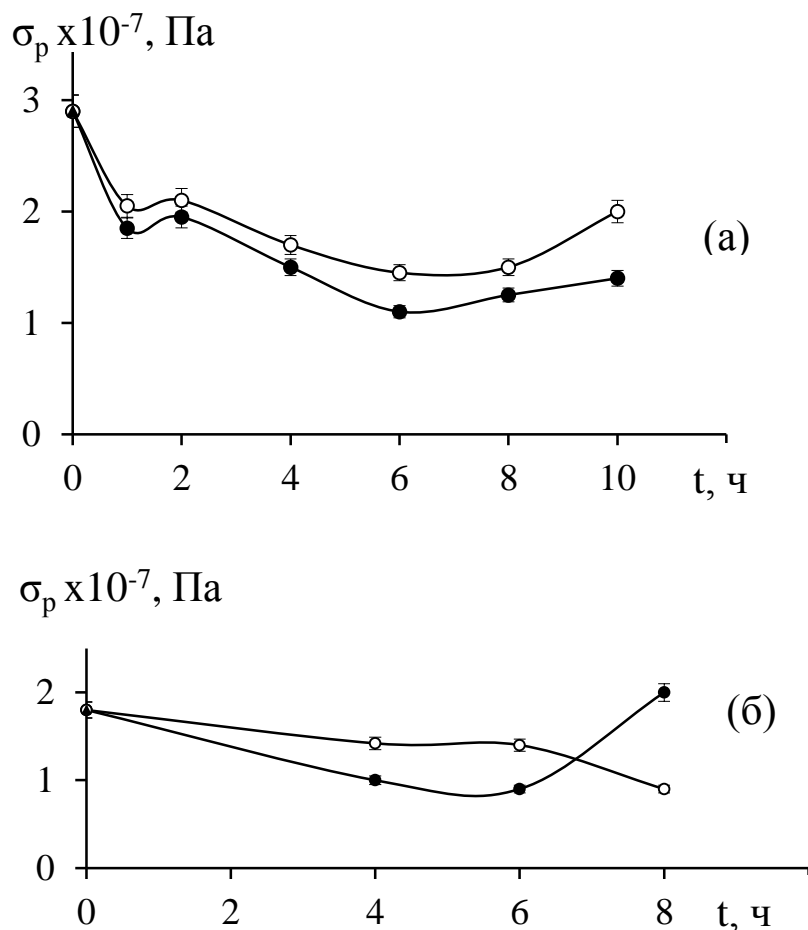


Рисунок 3.21 – Зависимости разрывного напряжения  $\sigma_p$  от времени выдержки ( $t$ ) при температуре 393 К образцов смеси ПВХ/СКН-18: а) 50 масс. % + 50 масс. %; б) 10 масс. % + 90 масс. % соответственно (скорость охлаждения 0,03 град/с (•) и 5 град/с (◦)) [169–171]

Прочность смеси ПВХ с СКН-18 резко уменьшается после 1 часа отжига, что обусловлено разделением компонентов и возникновением перенапряжений в межфазном слое. После 2-часового отжига происходит снятие перенапряжений, приводящее к повышению разрывного напряжения (рисунок 3.21а). Дальнейшее увеличение времени отжига сопровождается более глубоким разделением смеси, что приводит к падению прочности. После 6 ч отжига прочность при разрыве начинает возрастать, что свидетельствует о структурировании отдельных компонентов смеси (рисунок 3.21а, б).

Более высокая прочность закаленных образцов, нежели отожженных, связана с образованием разрыхленной структуры, которая фиксируется резким охлаждением. По-видимому, разрывные напряжения при закалке растут из-за увеличения свободных объемов в них по сравнению с отожженными, благодаря чему кинетические единицы (сегменты, звенья) легче ориентируются под действием нагрузки, а в ориентированных системах прочность выше.

При отжиге макромолекулы занимают более равновесное положение и количество свободного объема для ориентации частей макромолекул при нагружении меньше, поэтому прочность при разрыве у отожженных образцов ниже исходных и закаленных образцов. Взаимное влияние макромолекул компонентов приводит, с одной стороны, к торможению движения гибкоцепных молекул, и, с другой стороны, к увеличению молекулярной подвижности жесткоцепного компонента вследствие ослабления в нем межмолекулярного взаимодействия.

#### **3.4. Плотность исходных и термообработанных композитов**

Исследование изменения плотности до и после термообработки показало, что плотность повышается после термообработки смесей с совместимыми компонентами ПВХ/СКН-40, особенно у образцов, охлажденных со скоростью 0,03 град/с (рисунок 3.22а). Это свидетельствует о взаимодиффузии и уплотнении совместимых компонентов под действием термообработки. У смесей с несовместимыми компонентами ПВХ/СКН-26 и ПВХ/СКН-18 плотность

уменьшается после термической обработки за счет разделения компонентов (рисунки 3.22б, в).

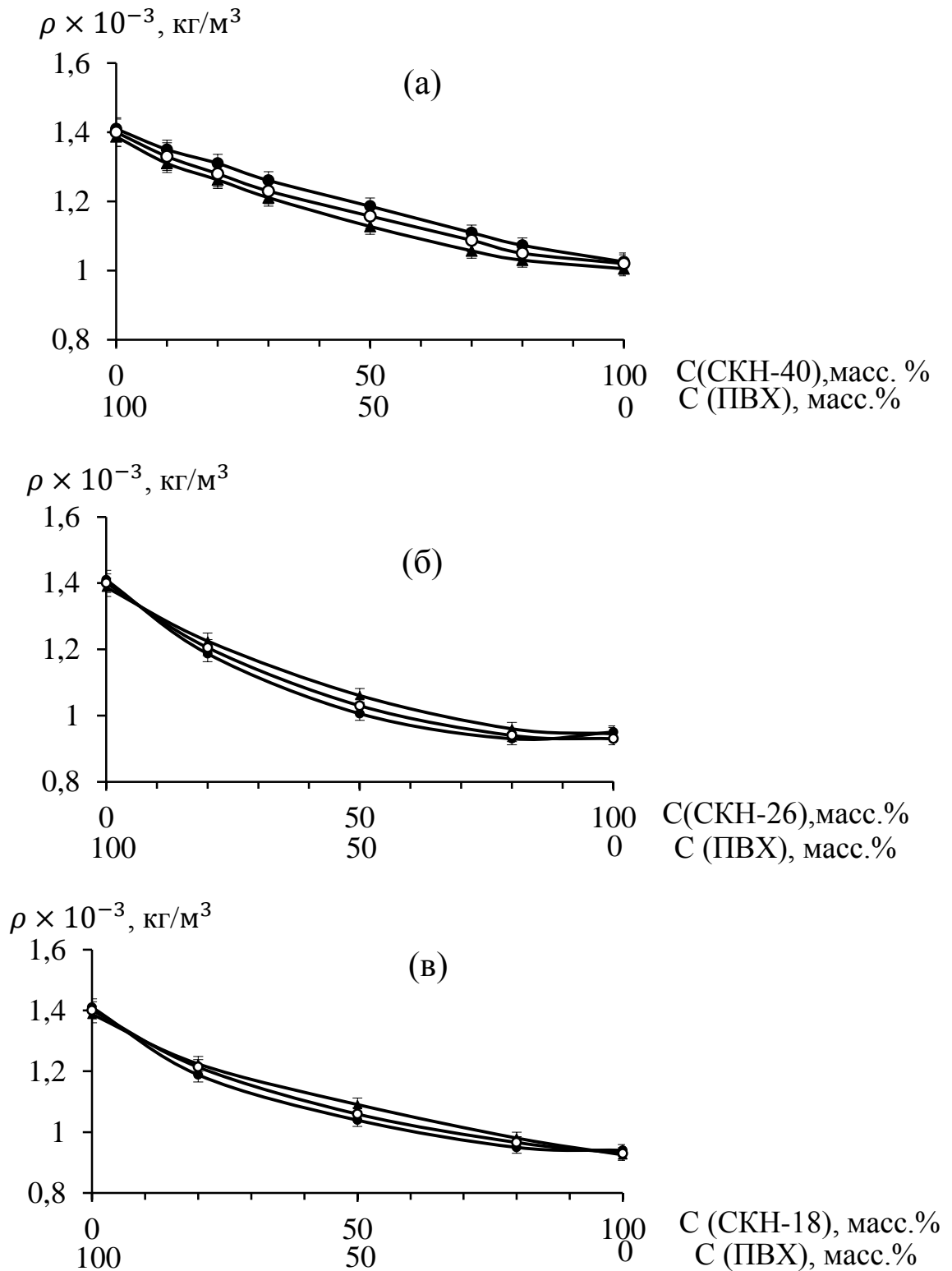


Рисунок 3.22 – Зависимость плотности ( $\rho$ ) от концентрации ( $C$ ) компонентов исходных ( $\blacktriangle$ ), термостатированных в течение 4 часов с последующим охлаждением со скоростью 0,03 град/с ( $\bullet$ ) и 5 град/с ( $\circ$ ) образцов смеси: а) ПВХ/СКН-40, б) ПВХ/СКН-26, в) ПВХ/СКН-18



### 3.5. Динамические механические характеристики смесей ПВХ/СКН-18, ПВХ/СКН-40 под действием термической модификации

Релаксационные переходы в гомополимерах связаны с подвижностью кинетических единиц разной природы [173–175, 102]. При повышении температуры в релаксационный процесс вовлекаются кинетические единицы большей величины [174]. При переходе полимера из стеклообразного в высокоэластическое состояние проявляется  $\alpha$ -процесс, при котором осуществляется подвижность крупных кинетических единиц, например, сегментов макромолекул.

У двухкомпонентных полимерных систем, помимо двух основных максимумов, наблюдается третий промежуточный максимум [176–181]. В смеси значительная часть одного компонента остается в виде макроскопических образований, включенных в массу другого компонента, поэтому наблюдается также максимум, соответствующий чистому компоненту. В системах эластомер – термопласт низкотемпературный максимум механических потерь по своему температурному положению совпадает с областью механического стеклования эластомера и связан с изменением сегментального движения этого высокоэластического компонента [147]. Высокотемпературный максимум обусловлен процессом перехода из стеклообразного в высокоэластическое состояние термопласта. Увеличение доли жесткоцепного полимера приводит к возрастанию высоты максимума механических потерь твердого компонента [177], следовательно, возрастает площадь максимума, что свидетельствует об изменении доли кинетических единиц, участвующих в релаксационном процессе [182, 183].

Исследование релаксационных процессов полимерных композиций ПВХ/СКН-18, ПВХ/СКН-40 показало, что на кривой зависимости тангенса механических потерь проявляются три максимума (рисунки 3.23, 3.25). 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 3.23).

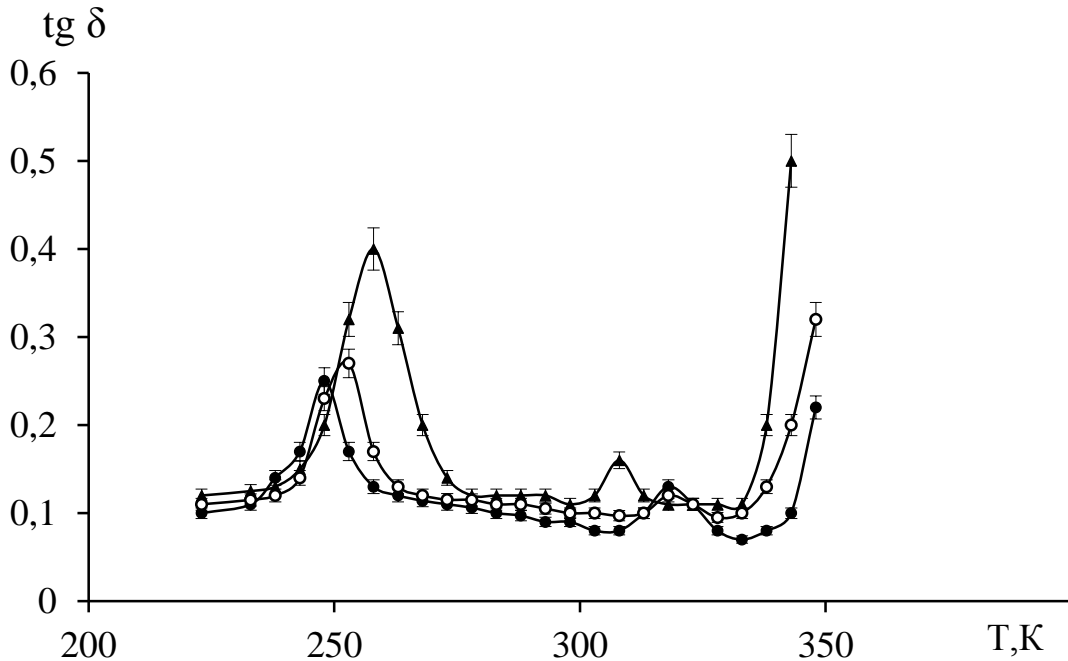


Рисунок 3.23 – Зависимость тангенса угла механических потерь от температуры для образцов смеси 80 масс. % ПВХ + 20 масс. % СКН-18 до термообработки (▲), термостатированных в течение 4 часов с последующим охлаждением со скоростью 0,03 град/с (●) и 5 град/с (○)

Эти два максимума характеризуются  $\alpha$ -процессами релаксации отдельных компонентов. Промежуточный максимум, обнаруженный при температуре 310 К, соответствует активации кинетических единиц в переходном слое, и характеризуется процессами  $\alpha'$ -релаксации.

Термическая обработка меняет характер надмолекулярных образований и тем самым меняет времена релаксации температурных переходов. После термообработки несовместимой смеси ПВХ/СКН-18 низкотемпературный максимум, характеризующий подвижность кинетических единиц СКН-18, смещается в область более низких температур, а высокотемпературный – в область более высоких температур, близких к температурам стеклования отдельных компонентов. Площадь промежуточного максимума, соответствующая подвижности кинетических единиц в межфазном слое, несколько уменьшается. Все

это свидетельствует о расслоении смесей с несовместимыми компонентами ПВХ/СКН-18, и уменьшении объемной доли межфазного слоя.

На зависимостях динамического модуля упругости также наблюдаются перегибы в областях температур стеклования ПВХ и СКН, а также при температуре активации кинетических единиц в межфазном слое (рисунки 3.24, 3.26).

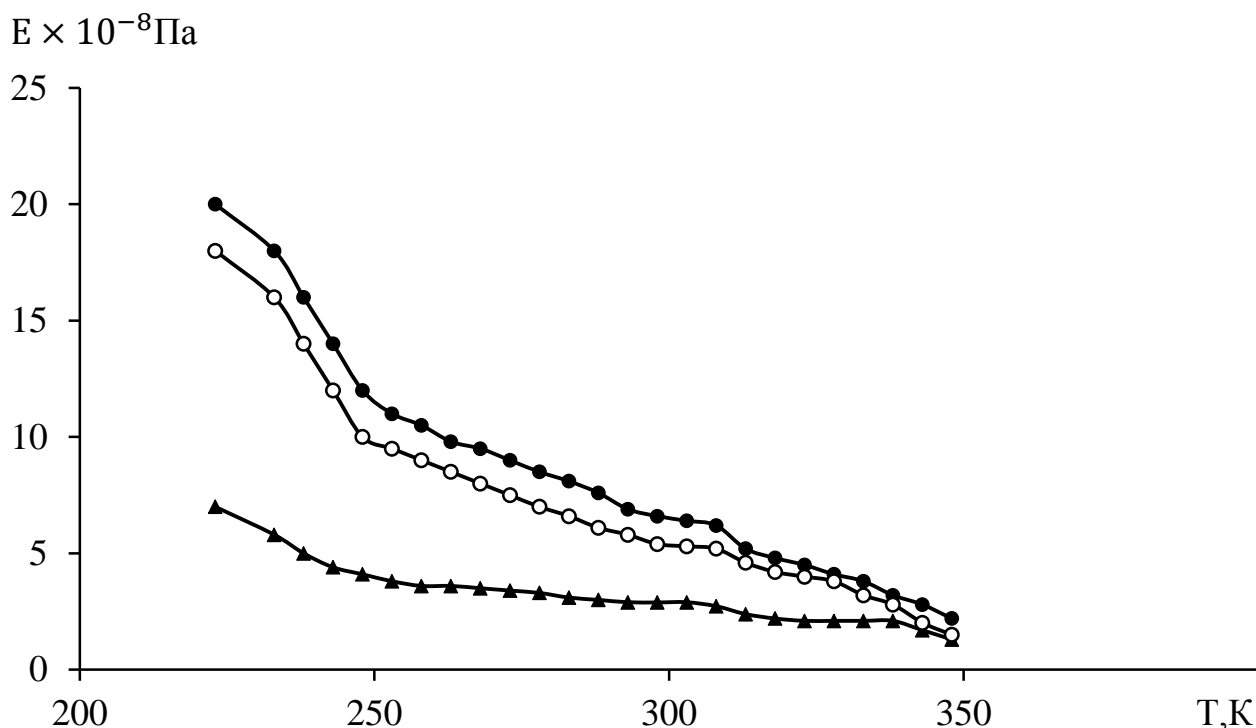


Рисунок 3.24 — Зависимость динамического модуля упругости от температуры для образцов смеси 80 масс. % ПВХ + 20 масс. % СКН-18 до термообработки (▲), термостатированных в течение 4 часов с последующим охлаждением со скоростью 0,03 град/с (●) и 5 град/с (○)

В отличие от несовместимой смеси ПВХ/СКН-18 у совместимой смеси ПВХ/СКН-40 наблюдается следующая картина: максимумы, характеризующие области стеклования СКН-40 и ПВХ, сближаются друг с другом и площадь под ними уменьшается, а площадь промежуточного максимума напротив увеличивается, а сами максимумы смещаются в область более низких температур, особенно после медленного охлаждения образцов со скоростью 0,03 град/с, что свидетельствует о взаимопроникновении компонентов и увеличении объемной доли межфазного слоя (рисунок 3.25).

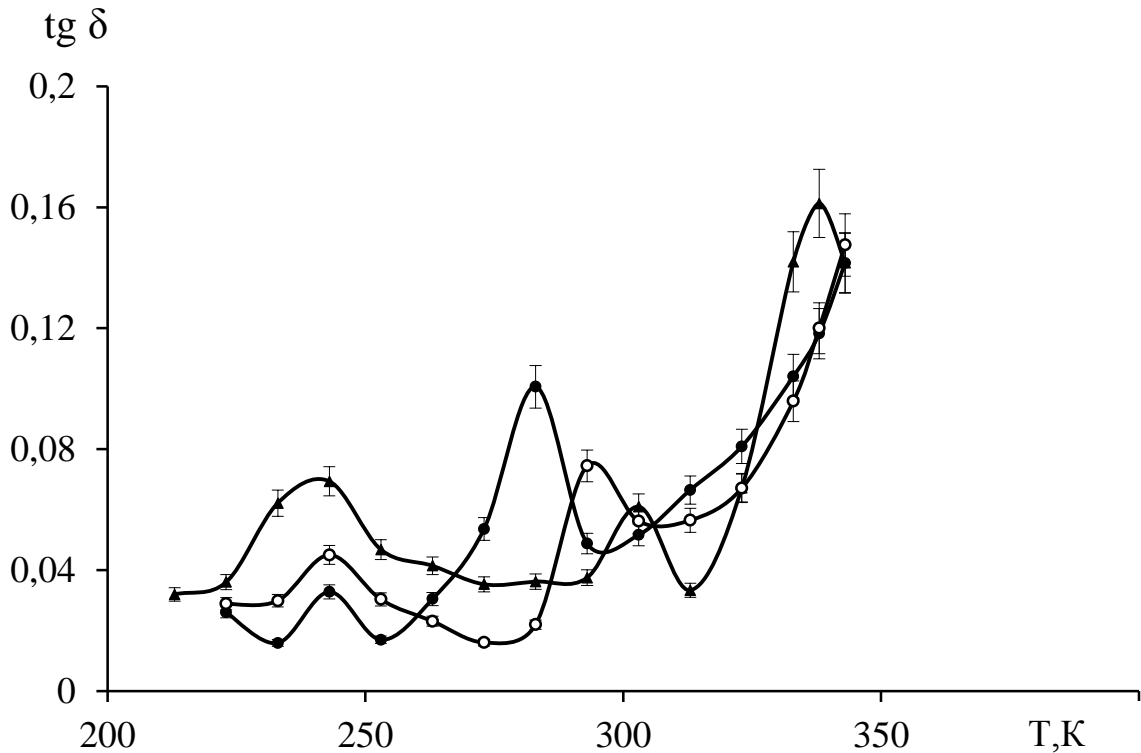


Рисунок 3.25 – Зависимость тангенса угла механических потерь от температуры для образцов смеси 80 масс. % ПВХ + 20 масс. % СКН-40 до термообработки (▲), термостатированных в течение 4 часов с последующим охлаждением со скоростью 0,03 град/с (●) и 5 град/с (○)

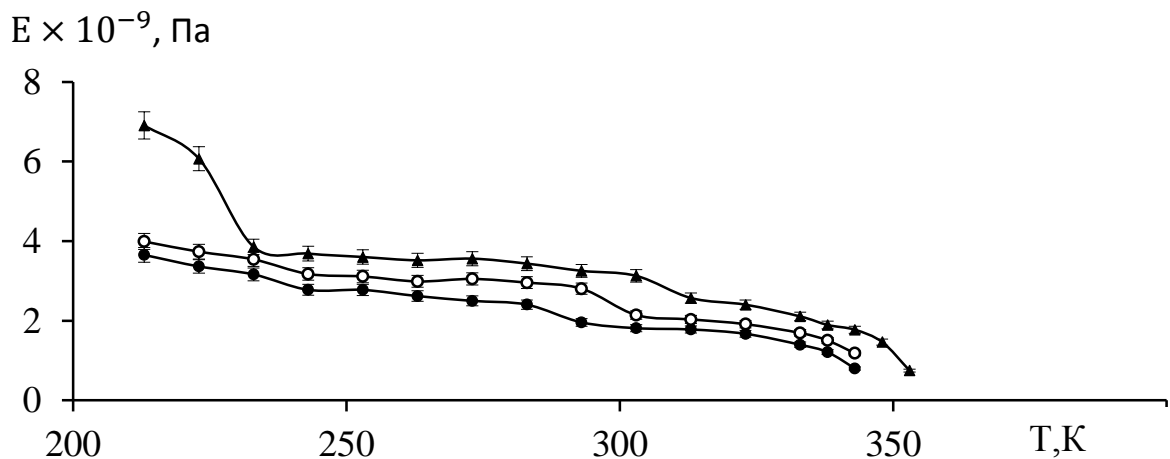


Рисунок 3.26 – Зависимость динамического модуля упругости от температуры для образцов смеси 80 масс. % ПВХ + 20 масс. % СКН-40 до термообработки (▲), термостатированных в течение 4 часов с последующим охлаждением со скоростью 0,03 град/с (●) и 5 град/с (○)

### **3.6. Влияние режимов термообработки на деформационно-прочностные характеристики саженаполненной композиции на основе СКН-26**

Модификация эластомера наночастицами сажи приводит к образованию межфазных границ между полимером-матрицей и наполнителем, оказывающие влияние на свойства всей композиции в целом. Структурообразование в полимерах при введении активных наполнителей является весьма важным фактором, определяющим усиливающее действие наполнителей в полимерах. Эту проблему можно рассматривать, во-первых, с точки зрения образования в полимере структуры в результате взаимодействия частиц наполнителя друг с другом, и, во-вторых, с точки зрения структурообразования в самом полимере в присутствии наполнителя. Последнее особенно важно в тех случаях, когда содержание наполнителя в системе относительно невелико и он сам не может образовывать структуры, пронизывающие весь объем полимера. При этом, однако, наполнитель оказывает влияние на процесс формирования структуры как в граничных слоях, так и в объеме полимера. Для саженаполненного СКН-26 наблюдается процесс коагуляции частиц сажи в полимерной матрице [184, 185]. Это связано с тем, что поверхность частиц активного наполнителя энергетически неодинакова. Энергия взаимодействия частиц наполнителя в местах их контакта больше, чем энергия взаимодействия на границе раздела каучук – наполнитель [186]. Это приводит к изменению надмолекулярной организации полимерной композиции, неизотропности вещества в межфазном поверхностном слое, что провоцирует возникновение межфазных напряжений [187]. Длительный отжиг активизирует подвижность кинетических единиц, которые занимают энергетически выгодные положения. Исследование поверхностных характеристик саженаполненного эластомера позволило установить, что изменение поверхностного натяжения носит неаддитивный характер в зависимости от концентрации частиц. Поверхностное натяжение на границе «твердое тело – пар» для закаленных образцов выше, чем для исходных и отожженных (рисунок 3.27). По-видимому, при мгновенном

охлаждении в жидком азоте компоненты в системе не успевают принять энергетически выгодные положения, что приводит к повышению поверхностного натяжения.

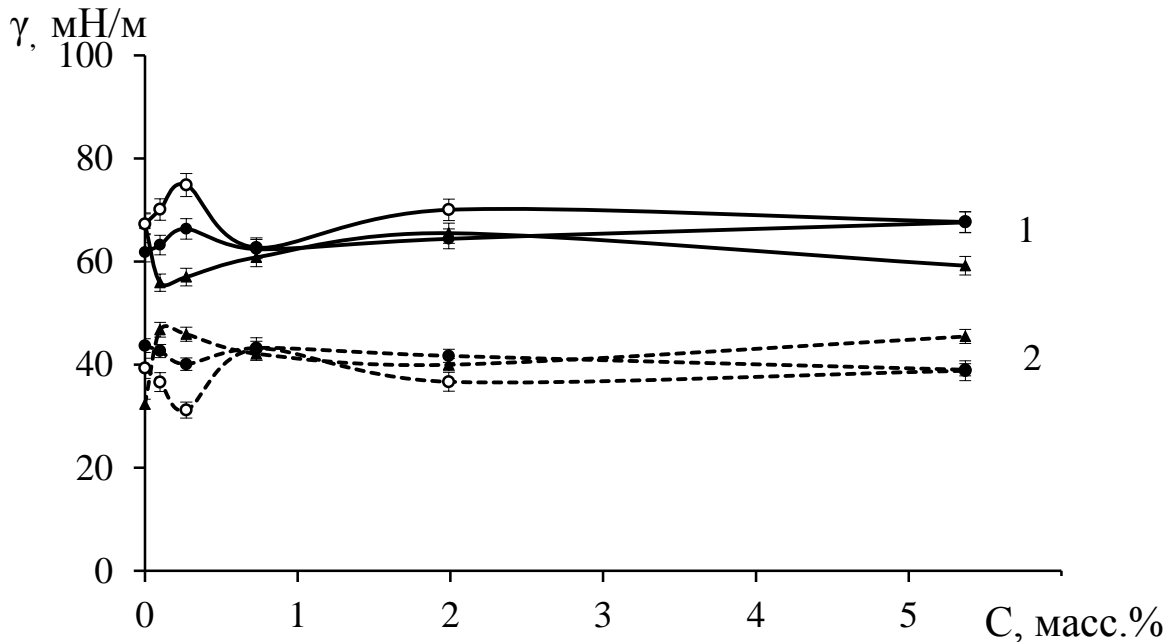


Рисунок 3.27 – Зависимость поверхностного натяжения на границе «твердое тело – пар» (кривые 1) и «твердое тело – жидкость» (кривые 2) от концентрации сажи для: исходных (▲), термостатированных в течение 4 часов с последующим охлаждением со скоростью 0,03 град/с (●) и 5 град/с (○) образцов СКН-26.

Из рисунка 3.27 видно, что кривые зависимости  $\gamma(C)$  имеют экстремальный характер в области малых добавок сажи, причем экстремумы поверхностного натяжения на границе «твердое тело – пар» (кривые 1) и «твердое тело – жидкость» (кривые 2) противоположны. На кривых разрывного напряжения от концентрации сажи в СКН-26 экстремумы повторяются (рисунок 3.28).

Увеличение концентрации наполнителя до 0,271 масс. % приводит к повышению поверхностного натяжения и прочности, что связано с эффектом малых добавок. Закалка композита приводит к повышению прочности на 50 % при концентрации сажи 0,271 масс. % и 1,99 масс. %, а при концентрации 5,37 масс. % – почти на 60 %.

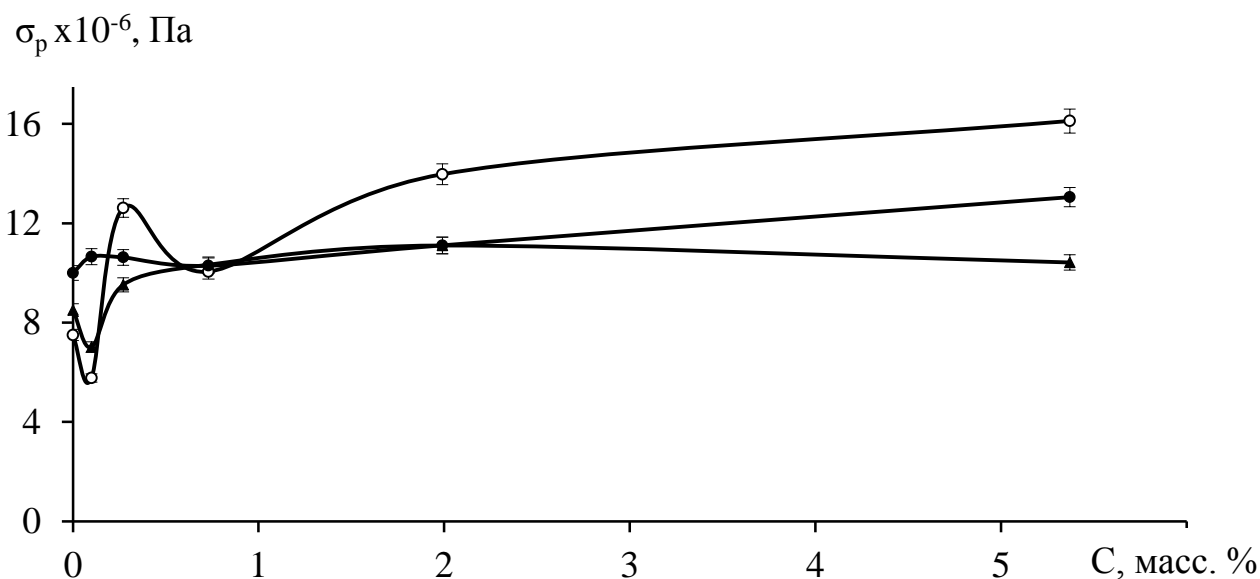


Рисунок 3.28 – Зависимость разрывного напряжения ( $\sigma_p$ ) от концентрации сажи для: исходных (▲), термостатированных в течение 4 часов с последующим охлаждением со скоростью 0,03 град/с (●) и 5 град/с (○) образцов СКН-26

При концентрации 0,73 масс. % прочность и поверхностное натяжение на границе «твердое тело – пар» отожженных и закаленных образцов несколько спадают (рисунки 3.27, 3.28). Термическая обработка наполненного 5,37 масс. % сажи повышает поверхностное натяжение и прочность. Сажа обладает хорошей адсорбционной способностью, образуя коагуляционную структуру, и упрочняет эластомер.

Деформационно-прочностные характеристики исходных образцов гомополимеров, согласно работам В.Е. Гуля с сотрудниками [1], выше деформационно-прочностных характеристик отожженных образцов и ниже закаленных. Это правило подтвердилось на исходном СКН-26 (рисунок 3.29). Прочность после закалки повышается благодаря мгновенной фиксации разрыхленной структуры, увеличению свободных объемов, необходимых для ориентации кинетических единиц. Термообработка саженасыщенных композиций приводит к повышению прочностных свойств.

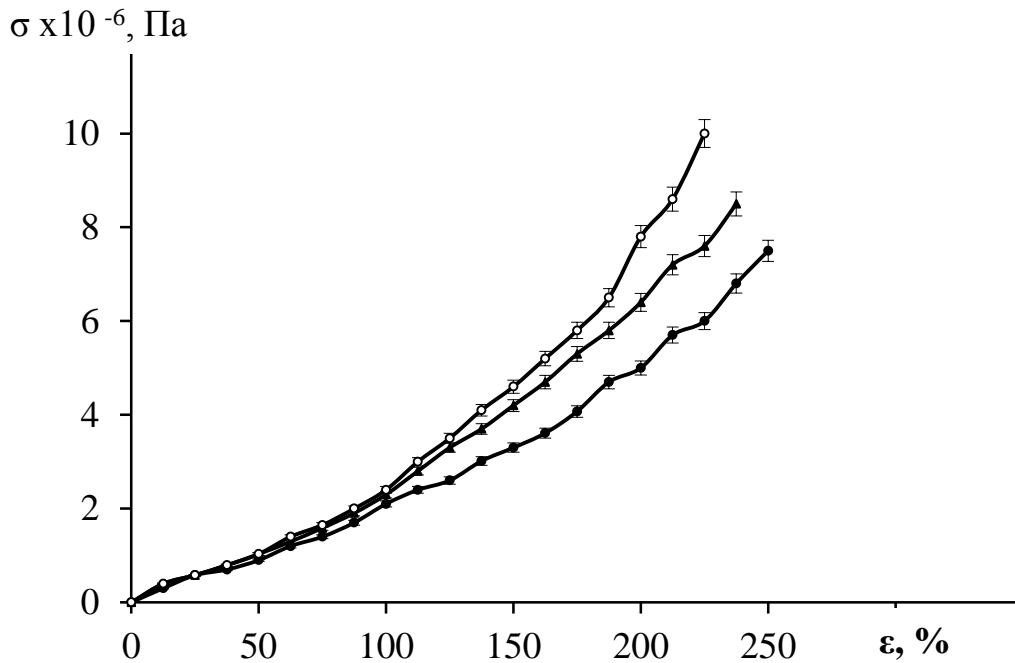


Рисунок 3.29 – Зависимость напряжения ( $\sigma$ ) от деформации ( $\varepsilon$ ) образцов СКН-26 до термообработки – ( $\blacktriangle$ ), термостатированных в течение 4 часов с последующим охлаждением со скоростью 0,03 град/с – ( $\bullet$ ) и 5 град/с – ( $\circ$ )

Отжиг СКН-26, наполненного 0,1 масс. % сажи, приводит к увеличению относительной деформации примерно на 90 % (рисунок 3.30).

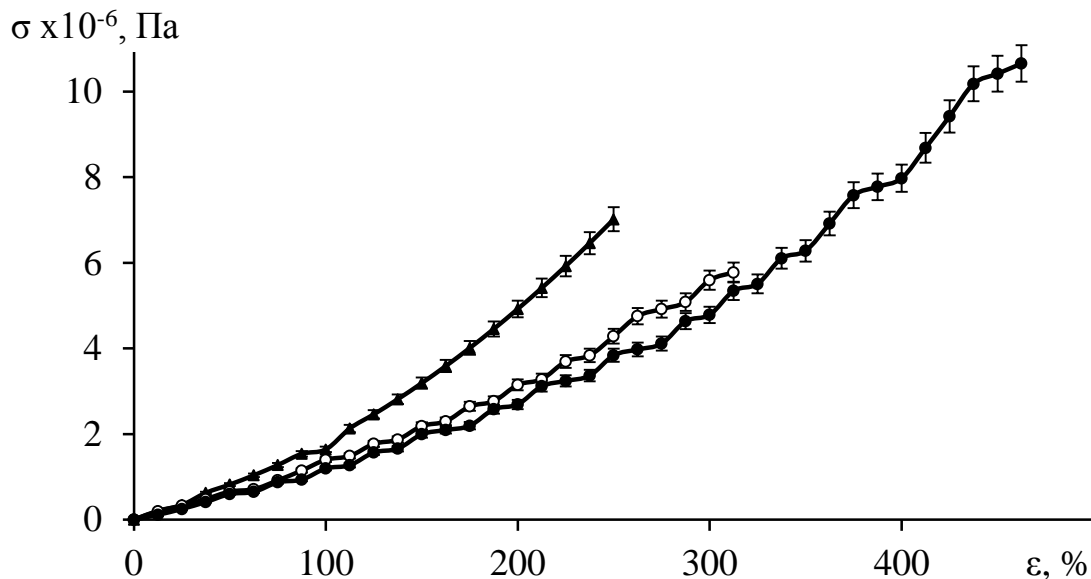


Рисунок 3.30 – Зависимость напряжения ( $\sigma$ ) от деформации ( $\varepsilon$ ) образцов СКН-26 с содержанием сажи 0,1 масс. % до термообработки ( $\blacktriangle$ ), термостатированных в течение 4 часов с последующим охлаждением со скоростью 0,03 град/с ( $\bullet$ ) и 5 град/с ( $\circ$ )



Наклон кривых саженаполненных композиций после термообработки уменьшается, что свидетельствует о повышении пластичности. Длительная выдержка при температуре выше температуры стеклования полимера приводит к залечиванию микродефектов композиций (рисунки 3.31, 3.32).

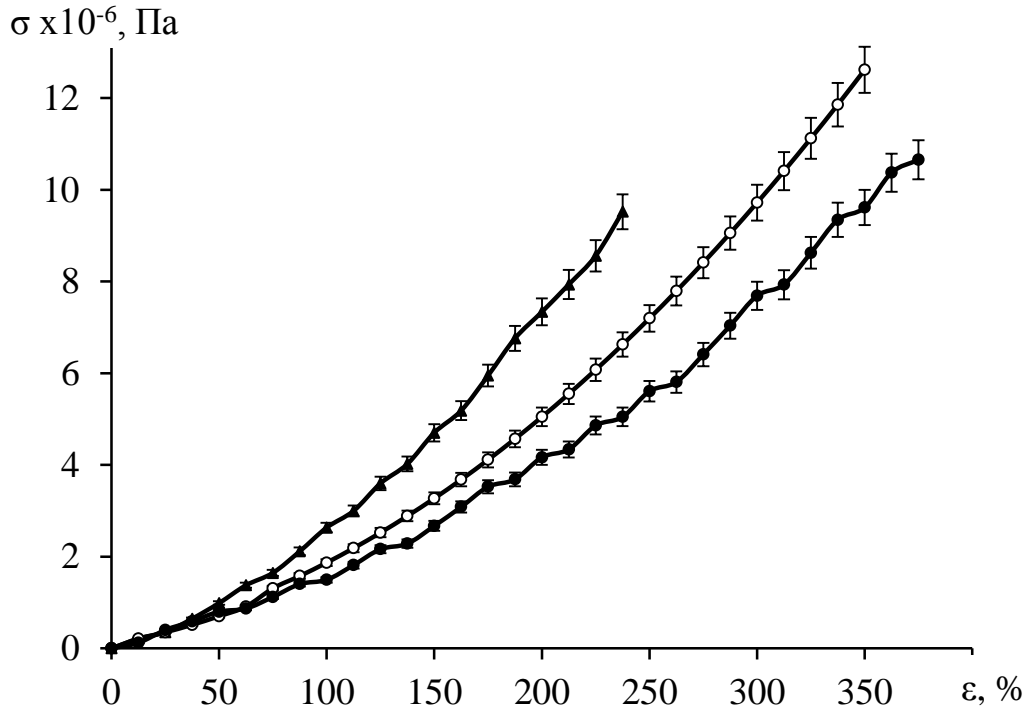


Рисунок 3.31 – Зависимость напряжения ( $\sigma$ ) от деформации ( $\epsilon$ ) образцов СКН-26 с содержанием сажи 0,271 масс. % до термообработки ( $\blacktriangle$ ), термостатированных в течение 4 часов с последующим охлаждением со скоростью 0,03 град/с ( $\bullet$ ) и 5 град/с ( $\circ$ )

Разрушение начинается с микродефектов или неоднородностей в материале, которые обуславливают возникновение локализованных напряжений, значительно превышающих среднее напряжение в массе материала. Если локализованные напряжения достаточно велики, они приводят к разрастанию дефекта и разрушению материала. Поэтому наряду с другими факторами прочность материала определяется природой и размерами дефектов, обуславливающих напряжения в вершине трещины, и упрочнение может быть связано с изменением величины напряжений вблизи частиц сажи и перераспределением их на большое количество центров прорастания микротрещин.

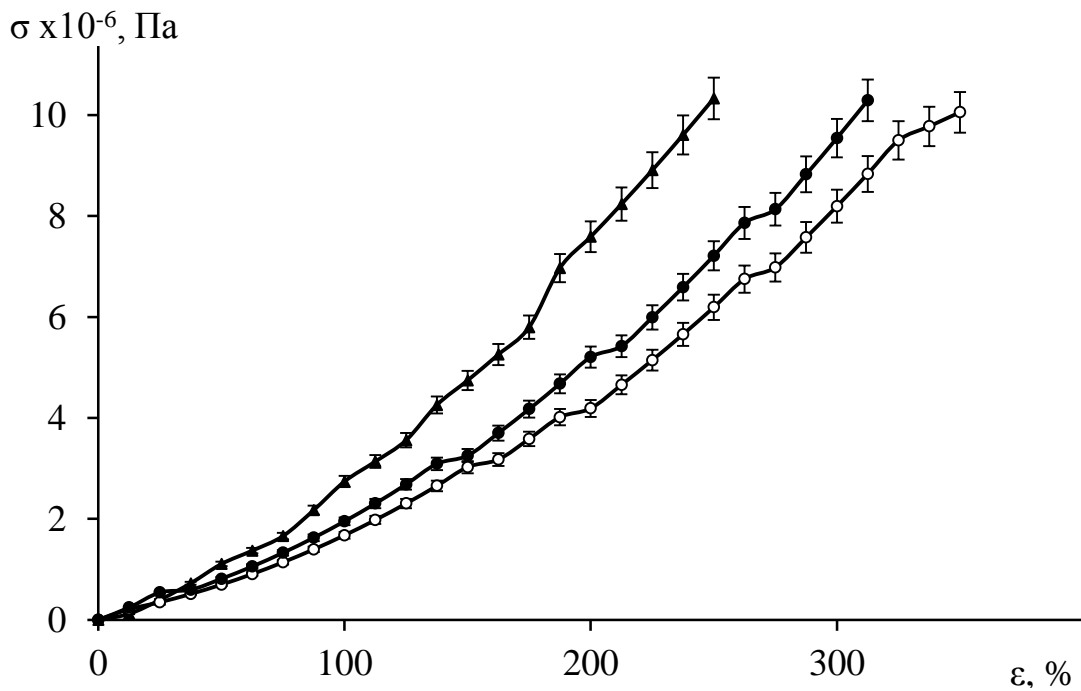


Рисунок 3.32 – Зависимость напряжения ( $\sigma$ ) от деформации ( $\varepsilon$ ) образцов СКН-26 с содержанием сажи 0,73 масс. % до термообработки ( $\blacktriangle$ ), термостатированных в течение 4 часов с последующим охлаждением со скоростью 0,03 град/с ( $\bullet$ ) и 5 град/с ( $\circ$ )

Закалка саженатолненных композитов приводит к значительному повышению деформации (рисунок 3.33).

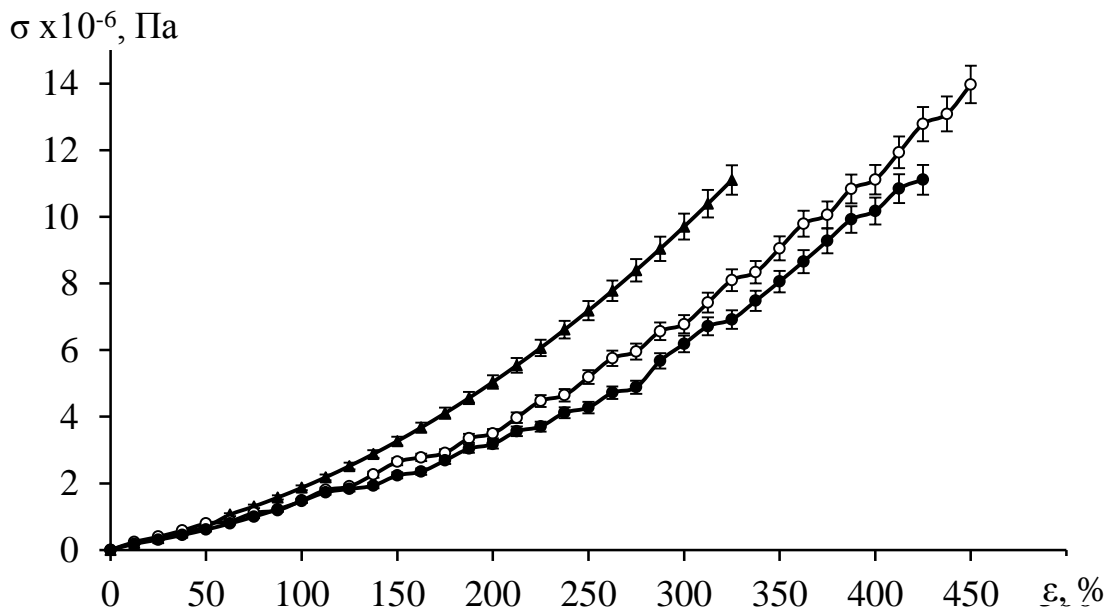


Рисунок 3.33 – Зависимость напряжения ( $\sigma$ ) от деформации ( $\varepsilon$ ) образцов СКН-26 с содержанием сажи 1,99 масс. % до термообработки ( $\blacktriangle$ ), термостатированных в течение 4 часов с последующим охлаждением со скоростью 0,03 град/с ( $\bullet$ ) и 5 град/с ( $\circ$ )

Термообработка наполненного каучука СКН-26 приводит к повышению деформационно-прочностных характеристик для всех концентраций наночастиц, но положение кривых зависимости  $\sigma(\varepsilon)$  отожженных и закаленных образцов неоднозначно.

Отжиг и закалка каучука СКН-26 с 5,37 масс. % сажи приводит не только к повышению прочности, но и к повышению модуля упругости, о чем свидетельствует увеличение угла наклона кривых  $\sigma(\varepsilon)$  (рисунок 3.34). Это связано с коагуляционной структурой частиц сажи в матрице эластомера и с образованием упрочненного межфазного полимерного слоя.

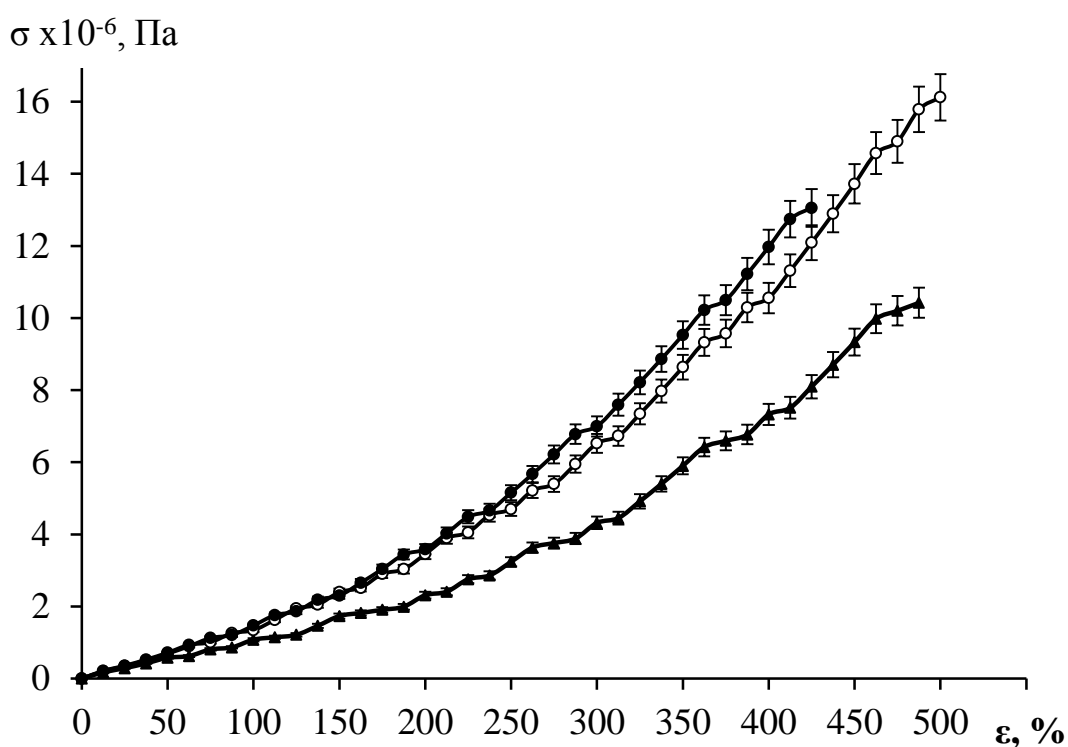


Рисунок 3.34 – Зависимость напряжения ( $\sigma$ ) от деформации ( $\varepsilon$ ) образцов СКН-26 с содержанием сажи 5,37 масс. % до термообработки ( $\blacktriangle$ ), термостатированных в течение 4 часов с последующим охлаждением со скоростью 0,03 град/с ( $\bullet$ ) и 5 град/с ( $\circ$ )

Из рисунков 3.30 – 3.34 видно, что положения кривых зависимости  $\sigma(\varepsilon)$  для саженанополненных композиций не подчиняются правилу, сформулированному В.Е. Гулем с сотрудниками для чистых полимеров [1]. Возможно, это связано с неравновесностью наполненных эластомеров. Частицы сажи энергетически

неоднородны, благодаря чему образуют крупные агрегаты. Однако смешение в расплаве на вальцах способствует разрушению большинства сажевых кластеров в результате сдвиговых деформаций [188]. При получении композита образуется суспензия наноразмерных частиц наполнителя в расплаве, а любая система может быть тиксотропной, если частицы, образующие структуру, имеют коллоидные размеры и возможно понижение степени структурированности системы [98]. Тиксотропия состоит в восстановлении первоначальных свойств со временем или при термостатировании материала после деформации. В наполненных системах тиксотропия может быть вызвана изменениями надмолекулярной структуры эластомера, изменениями морфологии эластомерной сетки при перемешивании на вальцах и восстановлении ее при снятии нагрузки, разрушением и восстановлением физических контактов между частицами наполнителя, образующими пространственную структуру. Если под действием внешней нагрузки в материале на молекулярном уровне происходит затягивание петель в полимерных цепях, скольжение и отрыв цепей от частиц наполнителя, то в случае снятия внешней нагрузки происходит ослабление петель, наплзание или налипание цепей на включения. При этом кинетической энергии движения звеньев полимерных цепей недостаточно для того, чтобы обратный процесс восстановления шел с такими же скоростями, что и при нагружении. Петли, затянутые в очень тугие узлы, долго не могут распутаться, формирование исходной морфологии полимерной сетки идет медленно [189]. Под действием длительного отжига при температуре выше температуры стеклования процесс ускоряется, в каучуке возникают условия для формирования коагуляционной структуры. Она наиболее характерна для систем с относительно невысоким объемным заполнением, но с большим числом дисперсных частиц. Коагулянты легко возникают, если частицы анизодиаметричны или их поверхность мозаична [172]. П. А. Ребиндер подчеркивал, что подобное структурообразование объясняет усиливающее действие активных наполнителей [77].

### ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 3

1. Методами оптической и атомно-силовой микроскопии, а также по изменению плотности установлено, что термическая обработка совместимых смесей ПВХ/СКН-40 приводит к взаимопроникновению компонентов, а несовместимых систем ПВХ/СКН-26, ПВХ/СКН-18 – к разделению и дальнейшему структурированию отдельных компонентов.
2. Выявлено, что более высокая прочность закаленных образцов аморфных полимерных смесей, нежели отожженных, связана с увеличением свободного объема, т.е. с образованием разрыхленной структуры, которая фиксируется резким охлаждением.
3. Показано, что при увеличении времени термообработки происходит снижение поверхностного натяжения как закаленных образцов, так и отожженных, что связано со снятием внутренних напряжений.
4. Падение деформационно-прочностных свойств несовместимых композиций ПВХ/СКН-26, ПВХ/СКН-18 связано с уменьшением объемной доли межфазного слоя.
5. Термообработка саженаполненного СКН-26 приводит к повышению деформационно-прочностных характеристик, что связано с образованием коагуляционных структур в композите.

## **ГЛАВА 4. МОРФОЛОГИЯ, СТРУКТУРА, ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ И ПРОЧНОСТНЫЕ СВОЙСТВА СМЕСЕЙ НА ОСНОВЕ КРИСТАЛЛИЗУЮЩИХСЯ ПОЛИМЕРОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ТЕРМИЧЕСКОЙ МОДИФИКАЦИИ**

### **4.1. Структура смеси на основе полиэтилена высокого давления с полибутадиеном при различной термической обработке**

Сочетание компонентов, резко различающихся по своим свойствам, позволяет влиять на формирование надмолекулярной структуры и широко варьировать характеристики создаваемого полимерного материала. Большинство аморфных полимерных смесей представляет собой двухфазные системы с межфазным слоем. Что же касается системы со сложным аморфно-кристаллическим равновесием, то здесь число вариантов возможных градиентных структур в зоне сопряжения фаз резко увеличивается, поскольку наряду с фазовой границей раздела, соответствующей аморфному расслоению, зонами взаимодиффузии, появляются фазовая граница раздела, соответствующая кристаллическому равновесию, зона диффузии кристаллического полимера и зона растворения кристаллической фазы [190].

Исследование морфологии в проходящем поляризованном свете показало, что полиэтилен с полибутадиеном образуют гетерогенные смеси. На микрофотографии композиции 80 масс. % СКД-35 + 20 масс. % ПЭНП видны вкрапления полиэтилена в область каучука, возникающие вследствие течения жидкого ПЭНП ( $T_{пл} = 378\text{--}383\text{ К}$ ) в процессе прессования при температуре 418 К (рисунок 4.1).

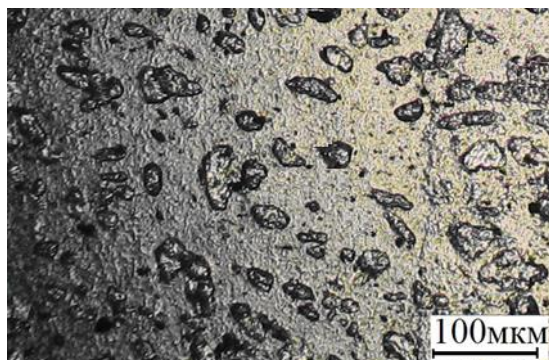


Рисунок 4.1 – Микрофотография структуры смеси СКД-35/ПЭНП при соотношении компонентов 80 масс. % + 20 масс. % при увеличении в 100 раз  
 Для системы 90 масс. % СКД-35 + 10 масс. % ПЭНП более дефектная структура наблюдается для отожженных, нежели для закаленных образцов (рисунок 4.2) [191].

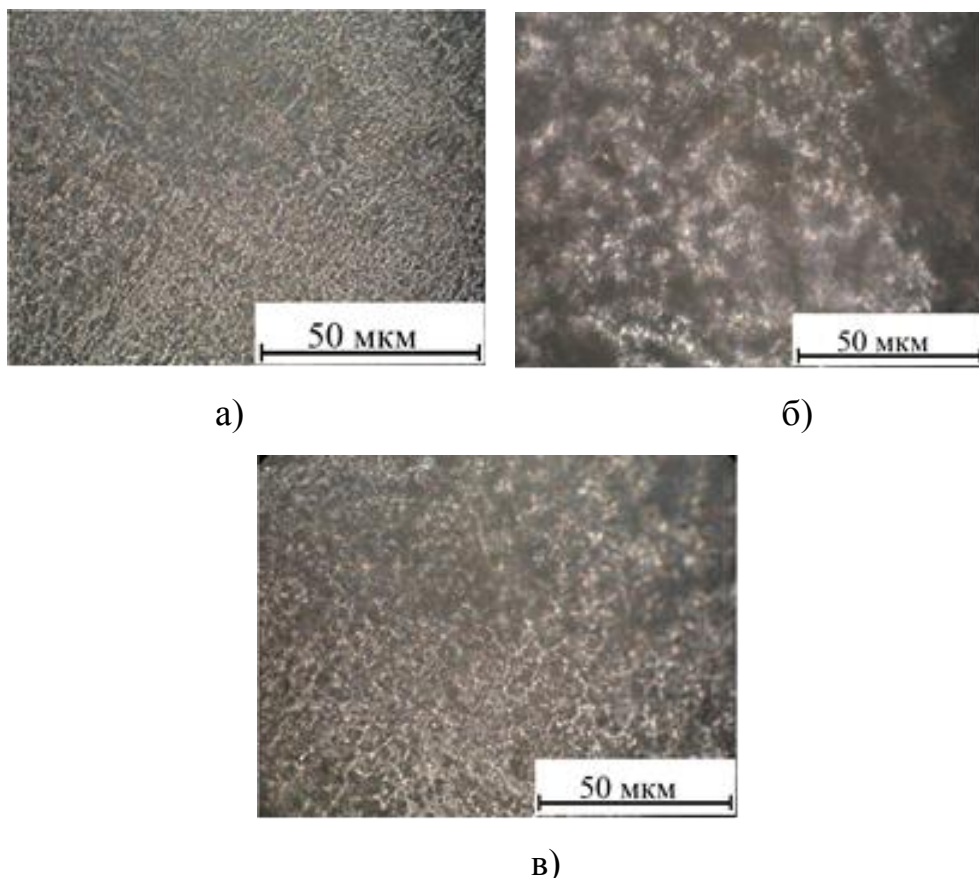


Рисунок 4.2 – Микрофотографии структуры 90 масс. % СКД-35 + 10 масс. % ПЭНП: а) до термообработки; термостатированные в течение 4 часов при температуре 393 К с последующим охлаждением со скоростью: б) 0,03 град/с и в) 5 град/с

Аналогичная картина наблюдается и для композита 80 масс. % СКД-35 + 20 масс. % ПЭНП (рисунок 4.3). В зависимости от концентрации компонентов также

наблюдается различная морфология смеси [192], которая в значительной степени зависит от межмолекулярных взаимодействий [193].

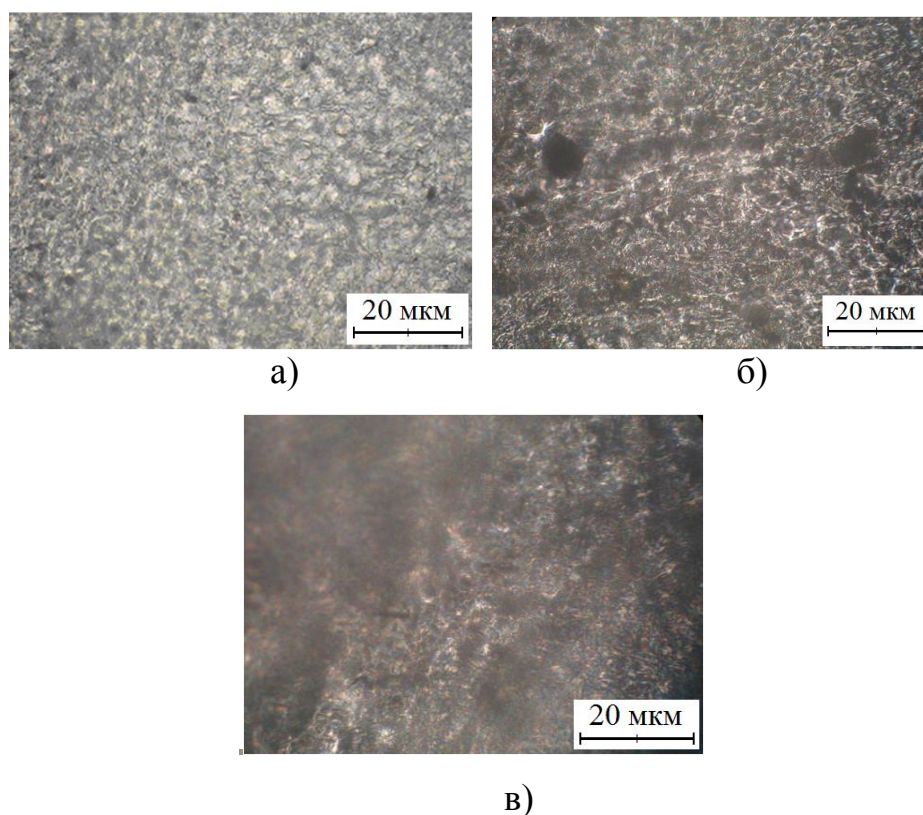
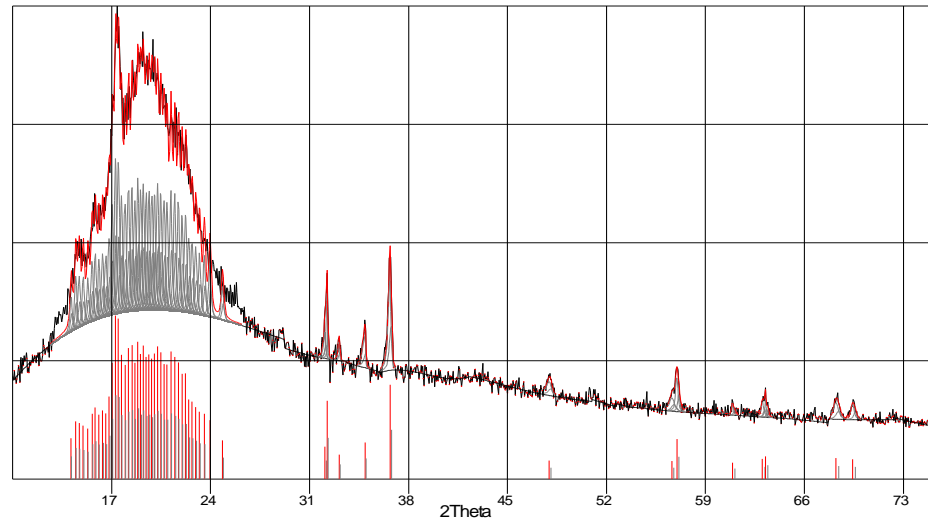


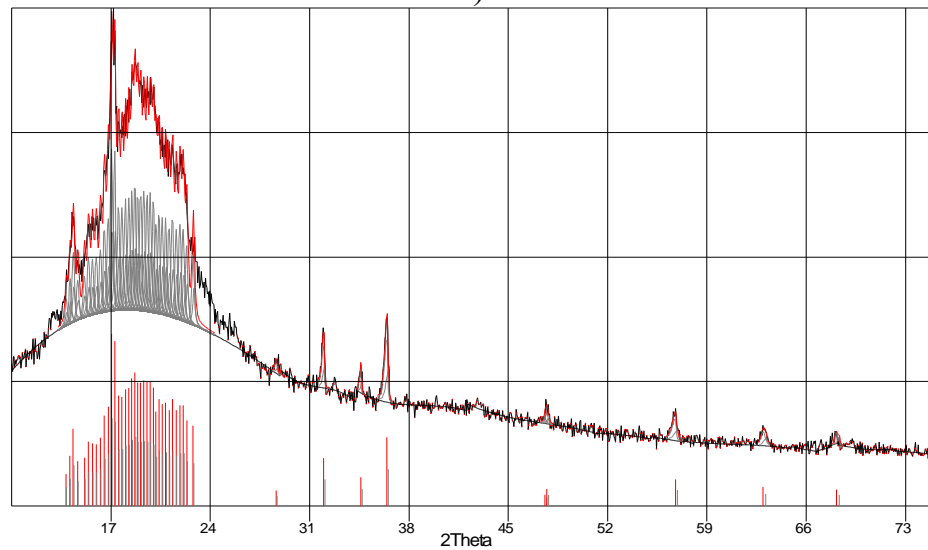
Рисунок 4.3 – Микрофотографии структуры 80 масс. % СКД-35 + 20 масс. % ПЭНП: а) до термообработки; термостатированные в течение 4 часов при температуре 393 К с последующим охлаждением со скоростью: б) 0,03 град/с и в) 5 град/с

На рентгенограмме смеси ПЭНП/СКД-35 после закалки, в отличие от исходной, появляется множество пиков, близко расположенных друг к другу (рисунок 4.4а, в). Это свидетельствует об образовании мелкокристаллической структуры. После отжига, наоборот, исчезает ряд пиков, что объясняется укрупнением кристаллических образований (рисунок 4.4б). СКД-35 при нормальных условиях является аморфным полимером, следовательно, кристаллическая область относится к ПЭНП. У смесей на основе этих полимеров область проявления низкотемпературной релаксации зависит от концентрации полиэтилена в смеси, образуется смесь каучука и аморфной части полиэтилена [147].

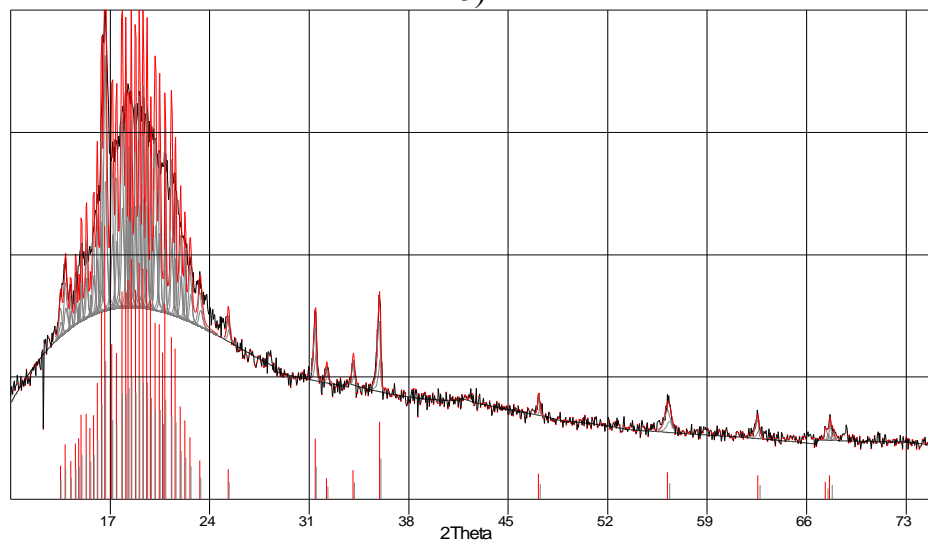




а)



б)



в)

Рисунок 4.4 – Рентгенограммы смеси 80 масс. % СКД-35 + 20 масс. % ПЭНП:  
а) до термообработки; термостатированные в течение 4 часов с последующим охлаждением со скоростью: б) 0,03 град/с; в) 5 град/с

Таким образом, можно сказать, что в этом случае мы имеем композицию, упорядоченная часть которой состоит из макромолекул полиэтилена, а аморфная – из раствора макромолекул обоих компонентов. Такие смеси содержат нерастворимую кристаллическую часть, затормаживающую молекулярную подвижность в аморфной части композиции, с одной стороны, и имеющую более дефектную структуру, чем полиэтилен, с другой стороны. Поэтому смеси такого типа называют «квазирастворимыми» [147].

Для анализа структуры композитов применялась также инфракрасная спектроскопия. В ИК-спектре каждого из структурных изомеров СКД (1,2-изомер, цис-1,4- и транс-1,4-) благодаря ярко выраженной зависимости колебаний  $\gamma_{\omega}$  (=CH) от стерического расположения заместителей имеется характеристическая полоса. Эти полосы лежат при следующих значениях волновых чисел: для 1,2-изомера при  $910 \text{ см}^{-1}$ , для транс-1,4-изомера при  $967 \text{ см}^{-1}$ , для цис-1,4-изомера вблизи  $740 \text{ см}^{-1}$ . Также для цис-1,4-изомера характерны полосы поглощения при 1000, 1311, 1408,  $1660 \text{ см}^{-1}$ , для 1,2-изомера –  $1264 \text{ см}^{-1}$ , для транс-1,4-изомера –  $1355 \text{ см}^{-1}$  [194,195]. Интенсивность полос, относящихся к одним изомерам уменьшается после закалки и увеличивается интенсивность других полос, что обусловлено переходом одних изомеров в другие под действием термообработки (рисунок 4.5).

Поглощение при волновых числах 2016, 1894, 1473, 1440, 1378,  $1176 \text{ см}^{-1}$  относится к функциональным группам полиэтилена. Интенсивность полос при 2016, 1894, связанных с колебаниями функциональных групп в кристаллической фазе ПЭНП практически не меняется, а при  $1176 \text{ см}^{-1}$ , несколько уменьшается после быстрого охлаждения (закалки) и увеличивается после медленного охлаждения (отжига), что связано с изменением кристаллической фазы. Колебания функциональных групп в интервале  $1450\text{--}1475 \text{ см}^{-1}$  после термообработки не меняются.

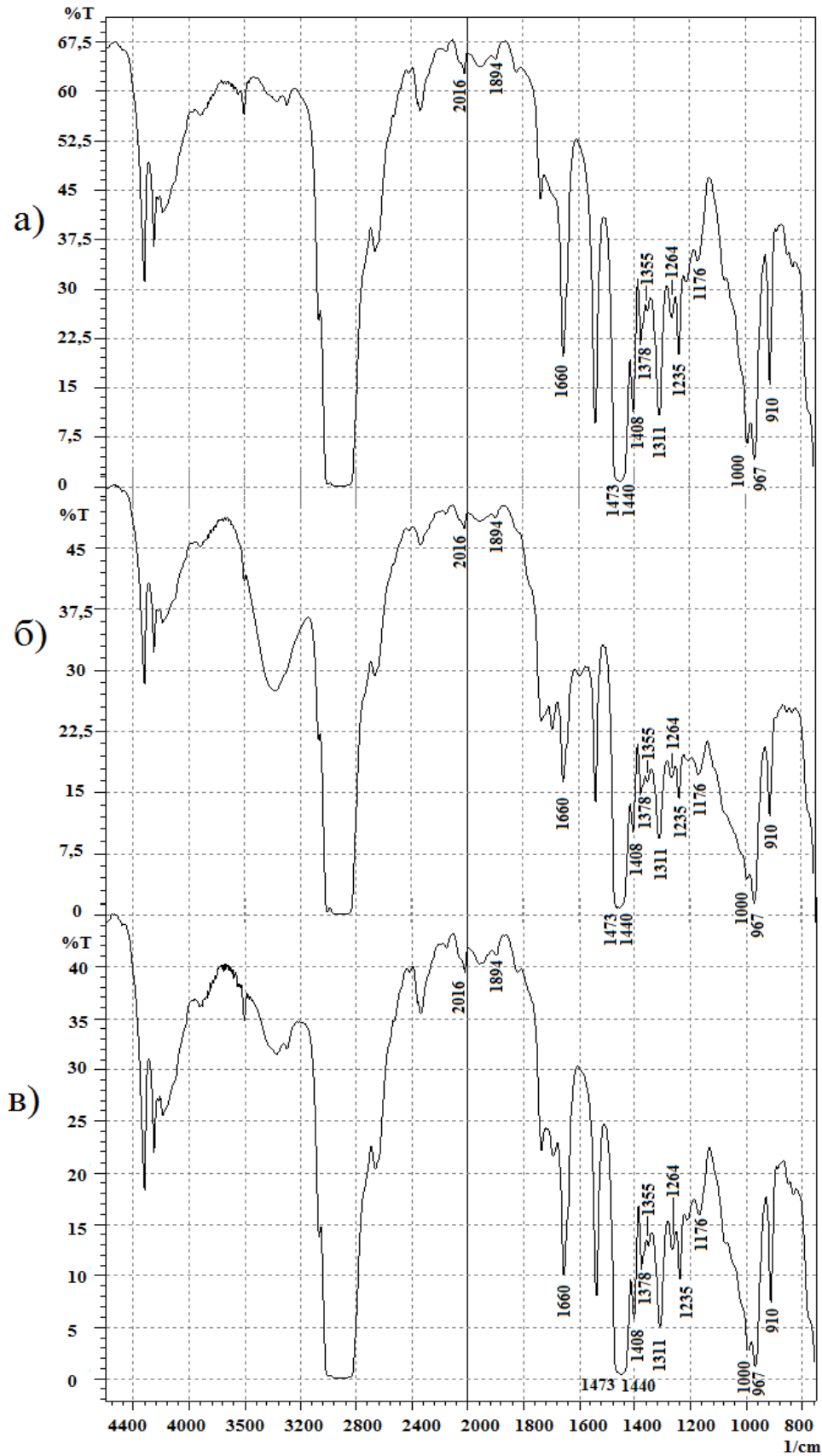


Рисунок 4.5 – ИК-спектры смеси 50 масс. % СКД-35 + 50 масс. % ПЭНП: а) до термообработки; термостатированные в течение 4 часов с последующим охлаждением со скоростью: б) 5 град/с; в) 0,03 град/с [196]

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, по большей части у закаленных образцов смеси (рисунок 4.6).

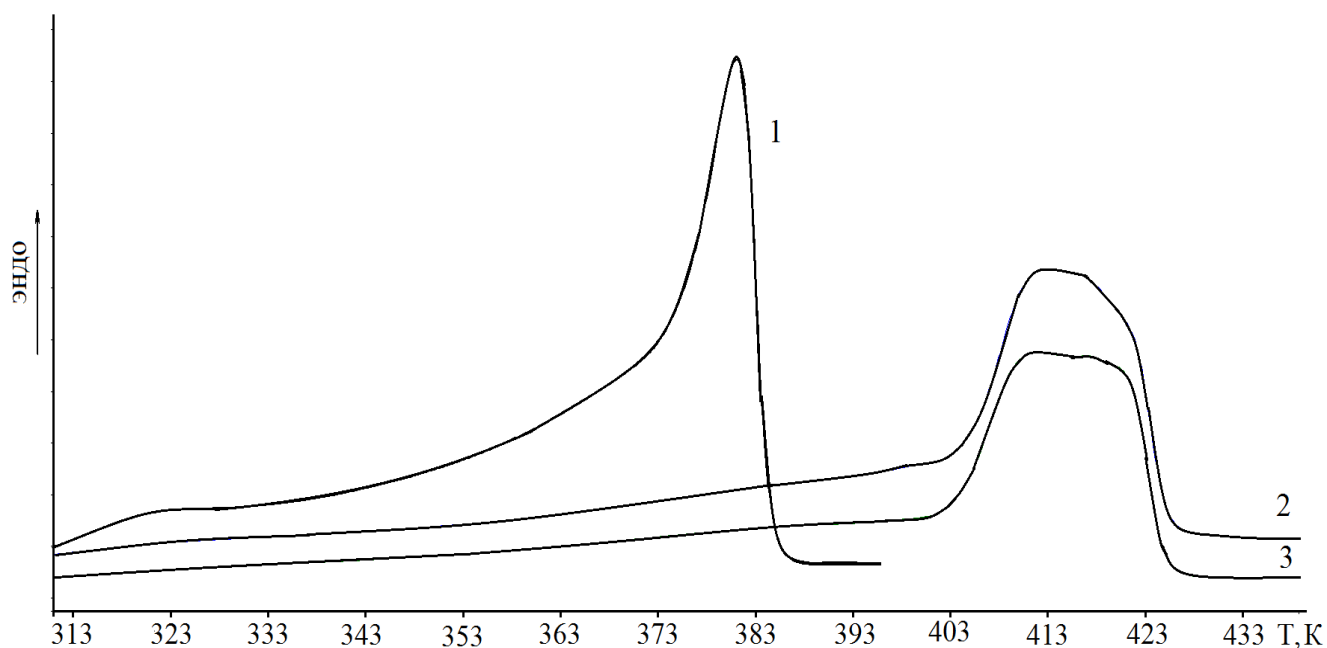


Рисунок 4.6 – Термограммы ДСК для образцов ПЭНП до термообработки (1), термостатированные в течение 4 часов с последующим охлаждением со скоростью 0,03 град/с (2) и 5 град/с (3)

Степень кристалличности ПЭНП уменьшается от 53,79 для исходных образцов до 52,53 – для закаленных и 48,02 – для отожженных (таблица 4.1), и соответствующий вид термограмм ДСК после термообработки отличается от термограмм исходных образцов. При длительной выдержке при температуре 293К выше температуры плавления кристаллов ПЭНП, формируются более совершенные кристаллы, что приводит к увеличению температуры плавления ПЭНП. У отожжённых образцов пик плавления на ДСК термограмме более острый нежели у закаленных образцов (рисунок 4.6), 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.

Таблица 4.1.

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	отож	зак	исход	отж	зак	исход	отж	зак
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

Сложность точного определения степени кристалличности для ПЭ заключается в правильном выборе границ интегрирования, т.к. необходимо определить изменение энтальпии во всем интервале плавления, который по мнению авторов [197] весьма широк.

В смесях смещения пика плавления в сторону высоких температур не наблюдается (рисунки 4.7, 4.8), возможно молекулы аморфного при высоких температурах СКД-35, препятствуют образованию кристаллитов.

Степень кристалличности смеси 50 масс. % ПЭНП + 50 масс. % СКД-35 незначительно возрастает после термообработки, а пик температуры плавления увеличивается примерно на один градус (таблица 4.1).

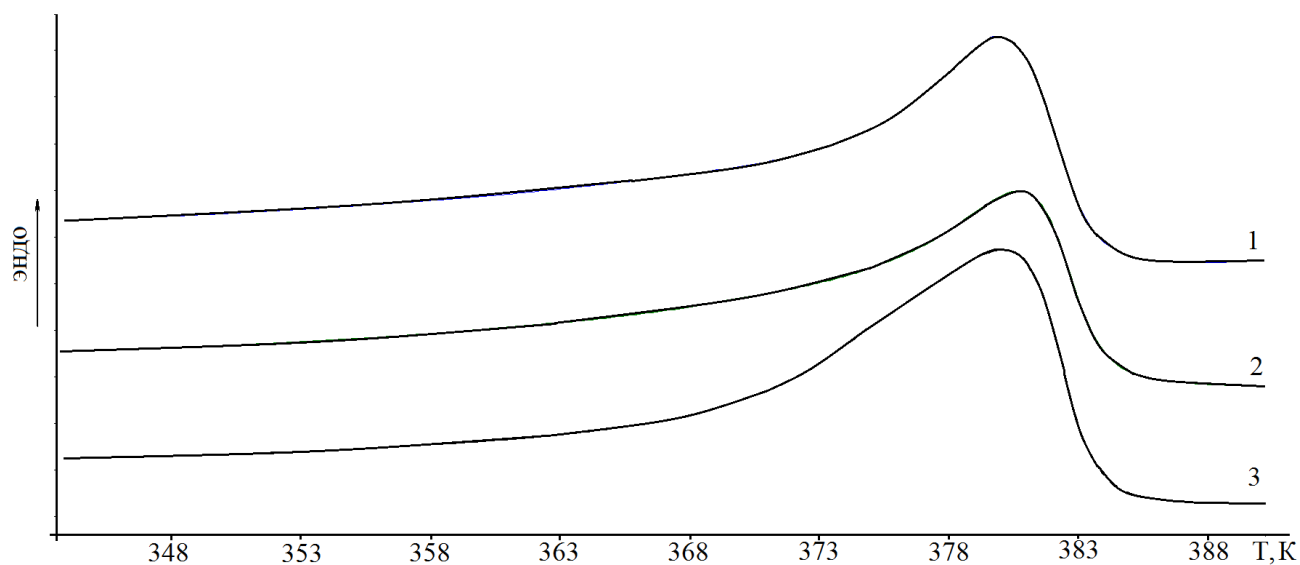


Рисунок 4.7 – Термограммы ДСК для образцов смеси 50 масс. % ПЭНП + 50 масс. % СКД-35 до термообработки (1), термостатированные в течение 4 часов с последующим охлаждением со скоростью 0,03 град/с (2) и 5 град/с (3)

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 4.6–4.8), это связано с образованием множества различных видов кристаллов при быстром охлаждении.

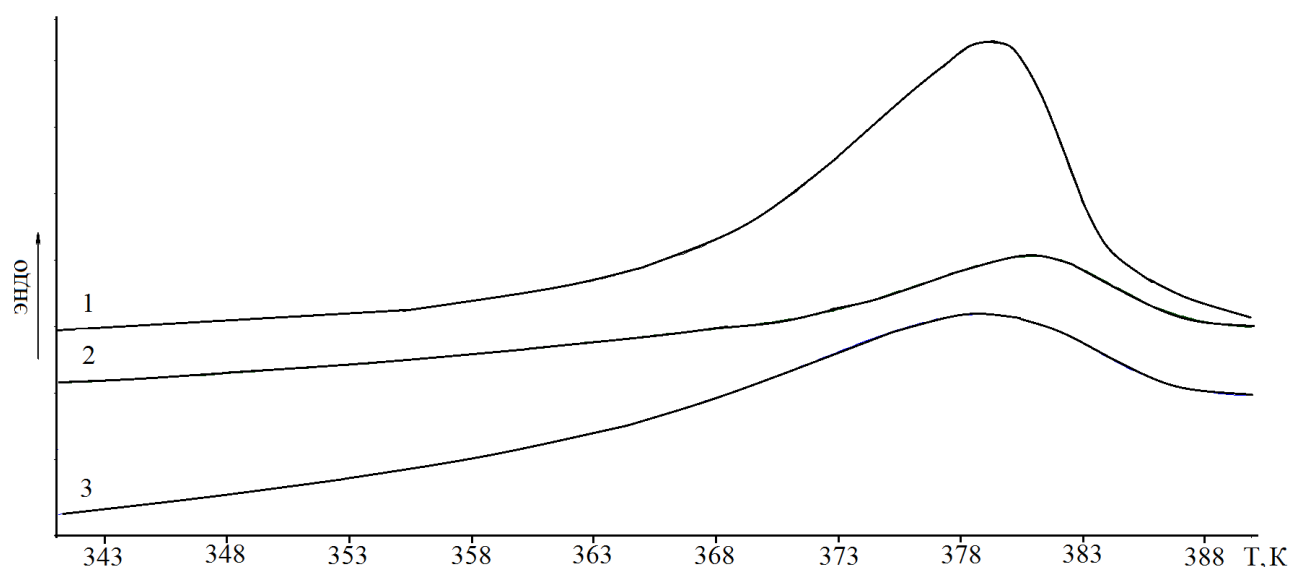


Рисунок 4.8 – Термограммы ДСК для образцов смеси 10 масс. % ПЭНП + 90 масс. % СКД-35 до термообработки (1), термостатированные в течение 4 часов с последующим охлаждением со скоростью 0,03 град/с (2) и 5 град/с (3)

При преобладании каучука степень кристалличности уменьшается после термообработки, что говорит об аморфизации смеси, т.к. молекулы каучука препятствуют образованию кристаллов ПЭНП (рисунок 4.8).

Весовую степень кристалличности ПЭНП в зависимости от термообработки рассчитывали также по формуле (4.1) [165]:

$$K = \frac{\rho - \rho_a}{\rho_k - \rho_a} \cdot \frac{\rho_k}{\rho}, \quad (4.1)$$

где  $\rho$  – плотность полимера,  $\rho_k=1000$  г/см<sup>3</sup> – плотность кристаллической фазы ПЭ,  $\rho_a=840$  г/см<sup>3</sup> – плотность аморфной фазы полиэтилена.

Плотность полиэтилена определяли гидростатическим методом. Полученные данные приведены в таблице 4.2

Таблица 4.2

Плотность и степень кристалличности ПЭНП от термообработки

ПЭНП	исходный	отожженный	закаленный
плотность	922,42 кг/м <sup>3</sup>	909 кг/м <sup>3</sup>	902 кг/м <sup>3</sup>
степень кристалличности	55,8 %	47,45 %	42,96 %

Степень кристалличности, полученная ДСК–методом, несколько отличается от рассчитанной по плотности, т.к. разными методами определяются разные величины, косвенно связанные со степенью кристалличности.

#### **4.2. Влияние термической модификации на поверхностные характеристики смесей кристаллизующихся полимеров**

Зависимости поверхностного натяжения от времени термообработки полимерных систем приведены на рисунках 4.9–4.15.

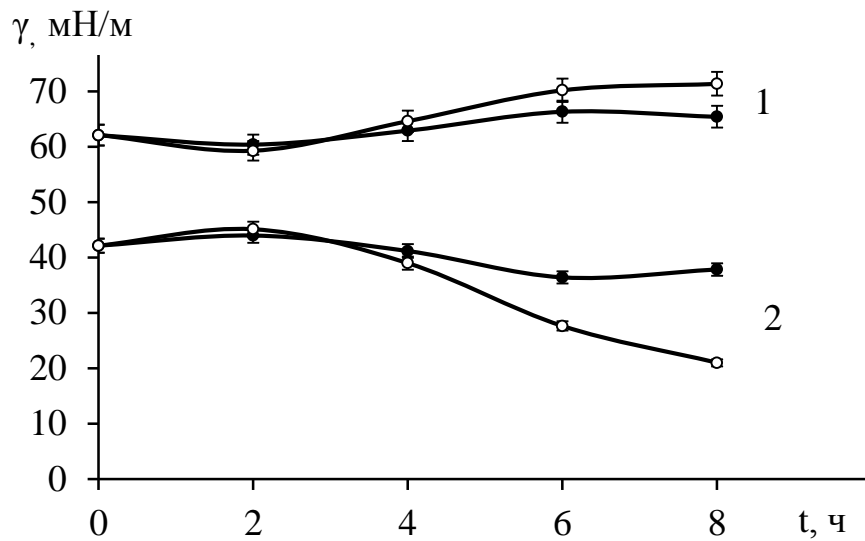


Рисунок 4.9 – Зависимость поверхностного натяжения на границах «твердое тело – пар» (кривые 1) и «твердое тело – жидкость» (кривые 2) от времени выдержки при температуре 393 К для охлажденных со скоростью 0,03 град/с (●) и 5 град/с (○) образцов СКД-35

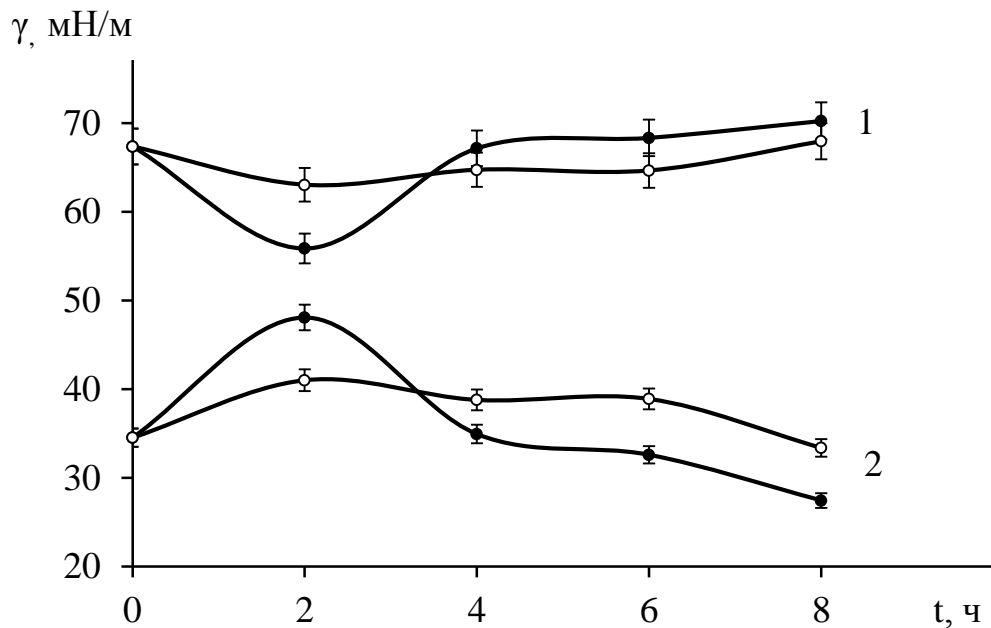


Рисунок 4.10 – Зависимость поверхностного натяжения на границах «твердое тело – пар» (кривые 1) и «твердое тело – жидкость» (кривые 2) от времени выдержки при температуре 393 К для охлажденных со скоростью 0,03 град/с (●) и 5 град/с (○) образцов смеси 95 масс. % СКД-35 + 5 масс. % ПЭНП



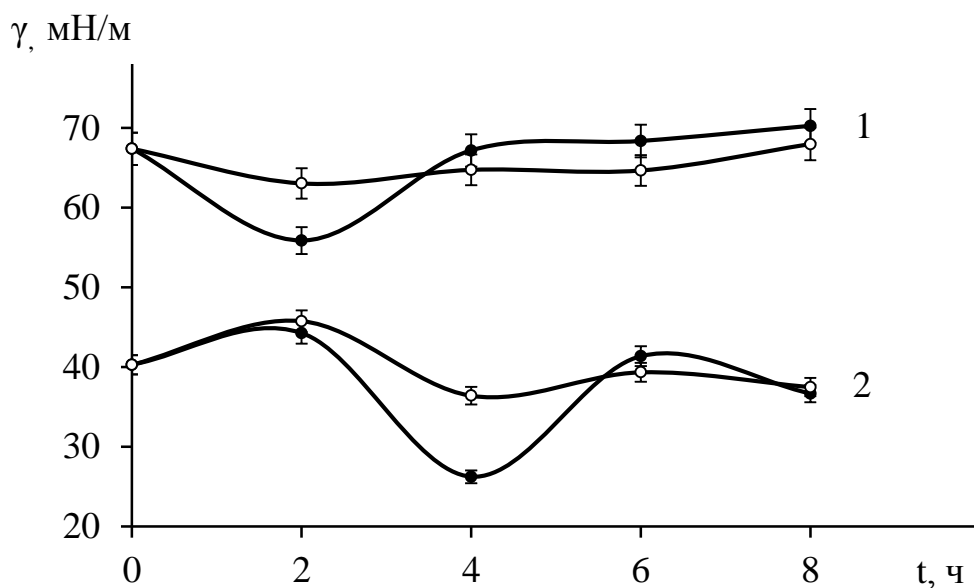


Рисунок 4.11 – Зависимость поверхностного натяжения на границах «твердое тело – пар» (кривые 1) и «твердое тело – жидкость» (кривые 2) от времени выдержки при температуре 393 К для охлажденных со скоростью 0,03 град/с (•) и 5 град/с (◦) образцов смеси 90 масс. % СКД-35 + 10 масс. % ПЭНП

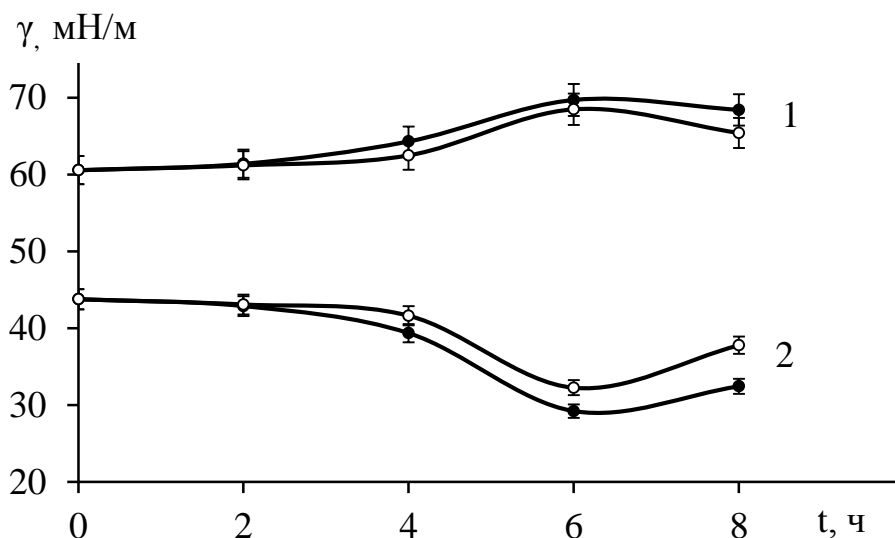


Рисунок 4.12 – Зависимость поверхностного натяжения на границах «твердое тело – пар» (кривые 1) и «твердое тело – жидкость» (кривые 2) от времени выдержки при температуре 393 К для охлажденных со скоростью 0,03 град/с (•) и 5 град/с (◦) образцов смеси 80 масс. % СКД-35 + 20 масс. % ПЭНП

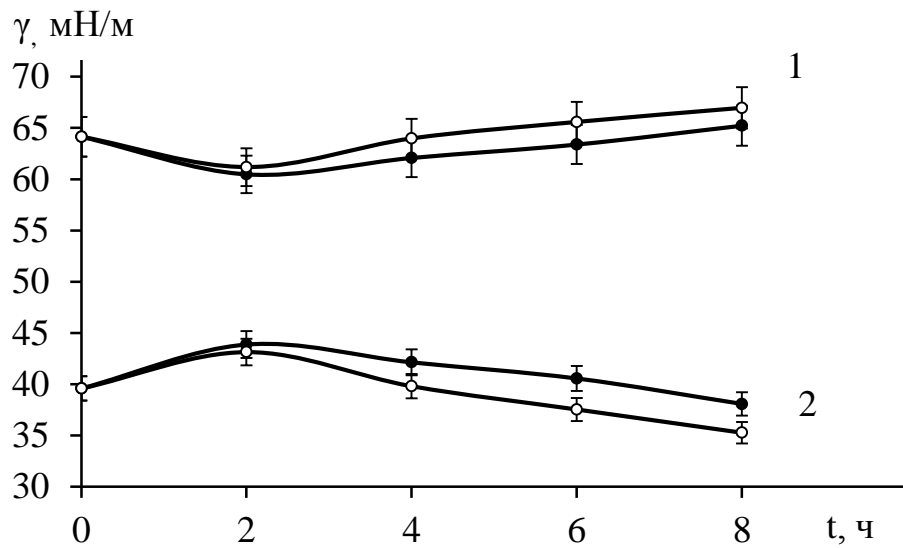


Рисунок 4.13 – Зависимость поверхностного натяжения на границах «твердое тело – пар» (кривые 1) и «твердое тело – жидкость» (кривые 2) от времени выдержки при температуре 393 К для охлажденных со скоростью 0,03 град/с (•) и 5 град/с (◦) образцов смеси 70 масс. % СКД-35 + 30 масс. % ПЭНП

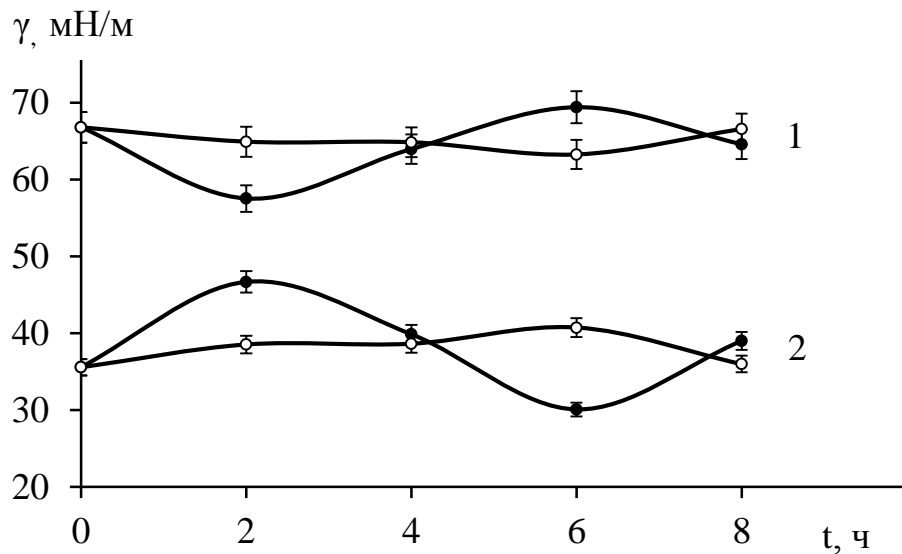


Рисунок 4.14 – Зависимость поверхностного натяжения на границах «твердое тело – пар» (кривые 1) и «твердое тело – жидкость» (кривые 2) от времени выдержки при температуре 393 К для охлажденных со скоростью 0,03 град/с (•) и 5 град/с (◦) образцов смеси 60 масс. % СКД-35 + 40 масс. % ПЭНП

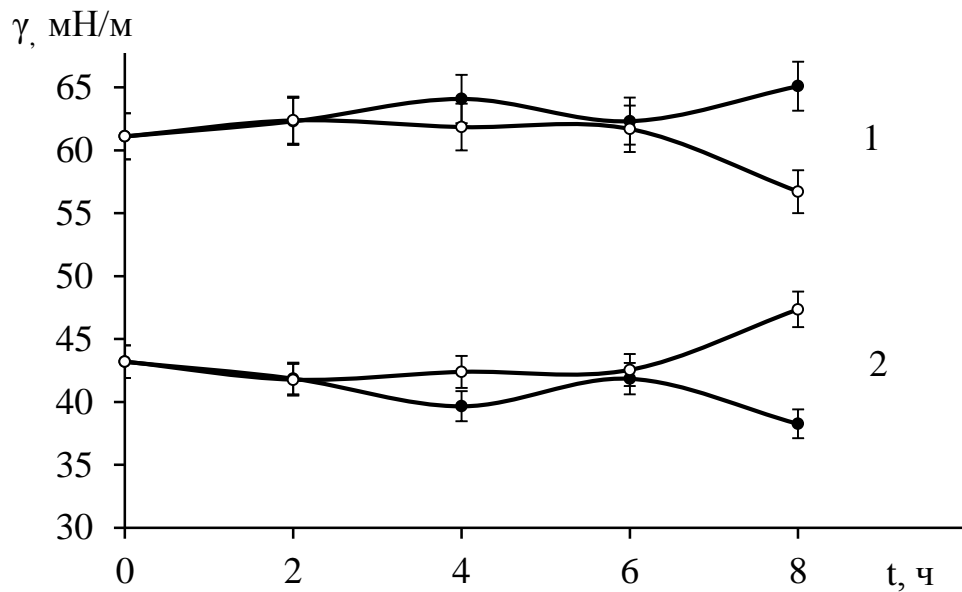


Рисунок 4.15 – Зависимость поверхностного натяжения на границах «твердое тело – пар» (кривые 1) и «твердое тело – жидкость» (кривые 2) от времени выдержки при температуре 393 К для охлажденных со скоростью 0,03 град/с (•) и 5 град/с (◦) образцов чистого ПЭНП

Из графиков видно, что термическая обработка оказывает существенное влияние на поверхностное натяжение смеси кристаллизующихся полимеров. Можно также заметить, что зависимость  $\gamma_{mn}$  от времени термической обработки является зеркальным отображением зависимости  $\gamma_{mj}$ . Это следует из закона сохранения энергии, что, в свою очередь, подтверждает правильность выбранной методики исследования.

Во всех образцах, за исключением чистого ПЭНП (рисунок 4.15) и композиций 80 масс. % СКД-35 + 20 масс. % ПЭНП (рисунок 4.12), наблюдается увеличение поверхностного натяжения на границе «твердое тело – жидкость» до 2 часов выдержки как для закаленных, так и для отожженных образцов. Далее происходит снижение поверхностного натяжения. По-видимому, это связано с тем, что при увеличении времени термообработки происходит снятие внутренних напряжений. Тем самым снижается поверхностная энергия полимера, что, в свою

очередь, способствует уменьшению поверхностного натяжения полимерной системы.

Для закаленных образцов изменение поверхностного натяжения со временем происходит более плавно, нежели для отожженных систем, что, возможно, связано с фиксацией разрыхленной структуры.

Зависимость поверхностного натяжения ( $\gamma_{mn}$ ) от концентрации компонентов после 4-часовой термообработки меняется немонотонно с увеличением ПЭНП в смеси (рисунок 4.16) [198].

Наличие максимумов поверхностного натяжения, по-видимому, связано с различной морфологией смеси СКД-35 с ПЭНП в зависимости от концентрации компонентов [192], т.к. механическое смешение не позволяет получать эти системы с полностью однородной морфологией. При концентрации 20 масс. % ПЭНП + 80 масс. % СКД-35 поверхностное натяжение понижается, это область инверсии фаз. Т.к. плотности полиэтилена и бутадиенового каучука примерно равны, то и объемные части также соответственно равны.

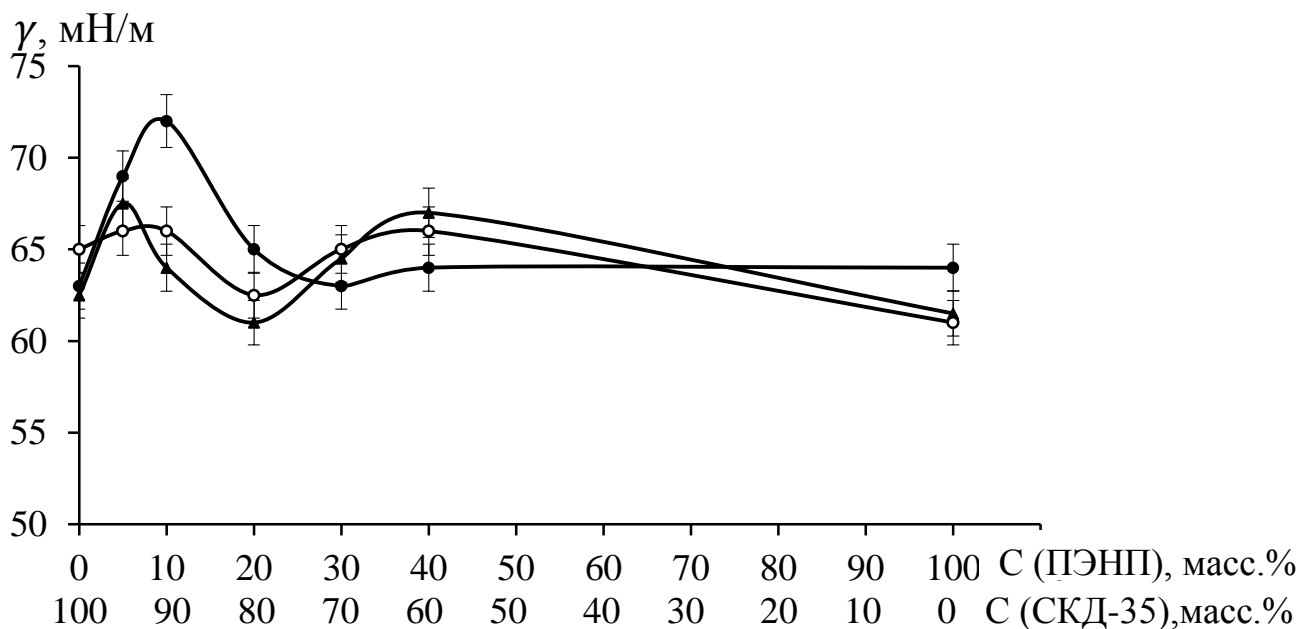


Рисунок 4.16 – Концентрационная зависимость поверхностного натяжения композиции СКД-35/ПЭНП: до термообработки (▲); термостатированных в течение 4 часов с последующим охлаждением со скоростью 0,03 град/с (•) и со скоростью охлаждения 5 град/с (◦)

### 4.3. Деформационно-прочностные характеристики смеси СКД-35/ПЭНП при различных режимах термической обработки

Структурные изменения, появляющиеся после термообработки кристаллизующихся полимерных композиций, оказывают влияние на их прочностные свойства. На рисунке 4.17 представлена зависимость прочности от деформации для чистого СКД-35, термостатированного в течение 4 часов, с последующим быстрым охлаждением со скоростью 5 град/с (закаленного) и охлажденным со скоростью 0,03 град/с (отожженного). Из графика видно, что термическая обработка приводит к снижению деформационно-прочностных свойств. Причем прочность закаленных образцов уменьшается сильнее. По-видимому, термообработка приводит к усадке, уменьшению внутренних свободных объемов для релаксации кинетических единиц, что приводит к падению деформационно-прочностных свойств.

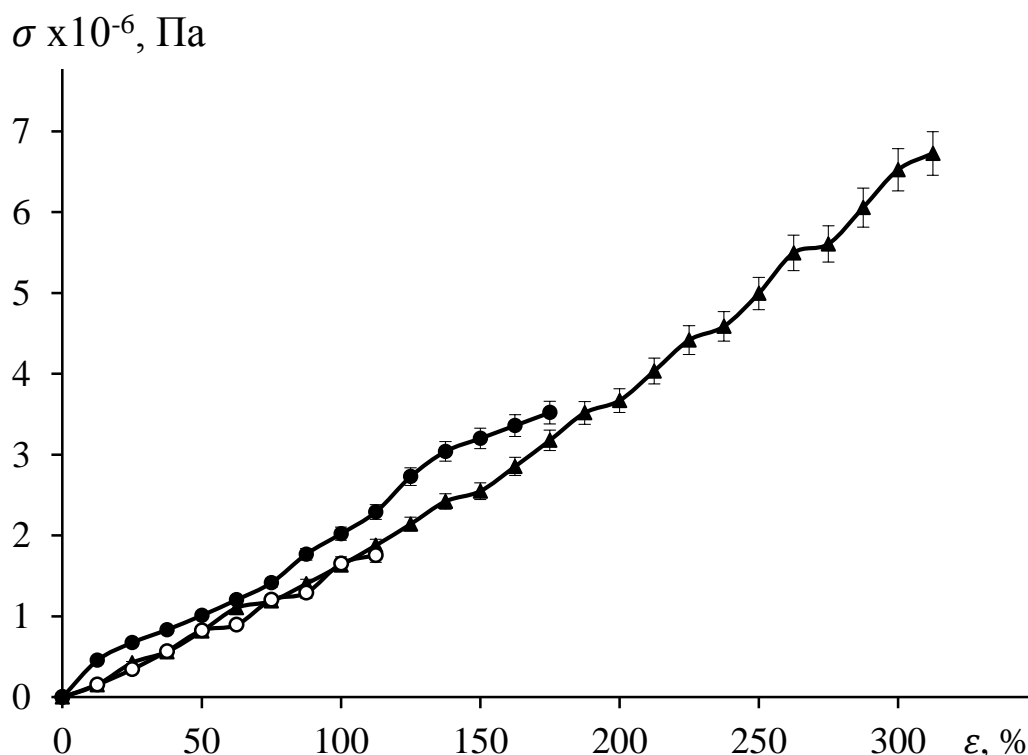


Рисунок 4.17 – Зависимость напряжения ( $\sigma$ ) от деформации ( $\epsilon$ ) для образцов СКД-35 до термообработки ( $\blacktriangle$ ), термостатированных в течение 4 часов с последующим охлаждением со скоростью 0,03 град/с ( $\bullet$ ) и 5 град/с ( $\circ$ )

Добавление 10 масс. % ПЭНП приводит к значительному увеличению прочности, т.к. деформационно-прочностные характеристики полиэтилена намного выше деформационно-прочностных свойств бутадиенового каучука (рисунок 4.18). Однако прочность отожженных и закаленных образцов уменьшается, что связано с расслоением системы, т.к. компоненты несовместимы. Также при длительном отжиге степень кристалличности полиэтилена в смеси соотношением компонентов 90 масс. % СКД-35 + 10 масс. % ПЭНП (таблица 4.1) уменьшается, по-видимому кристаллизации мешают части молекул СКД-35, что приводит к падению прочности. Относительная деформация закаленных образцов выше отожженных, т.к. термостатирование происходит при температуре 393 К, выше температуры плавления ПЭНП, поэтому все кристаллиты находятся в расплавленном виде, а при резком охлаждении не успевают образовываться крупные кристаллические структуры, препятствующие деформации.

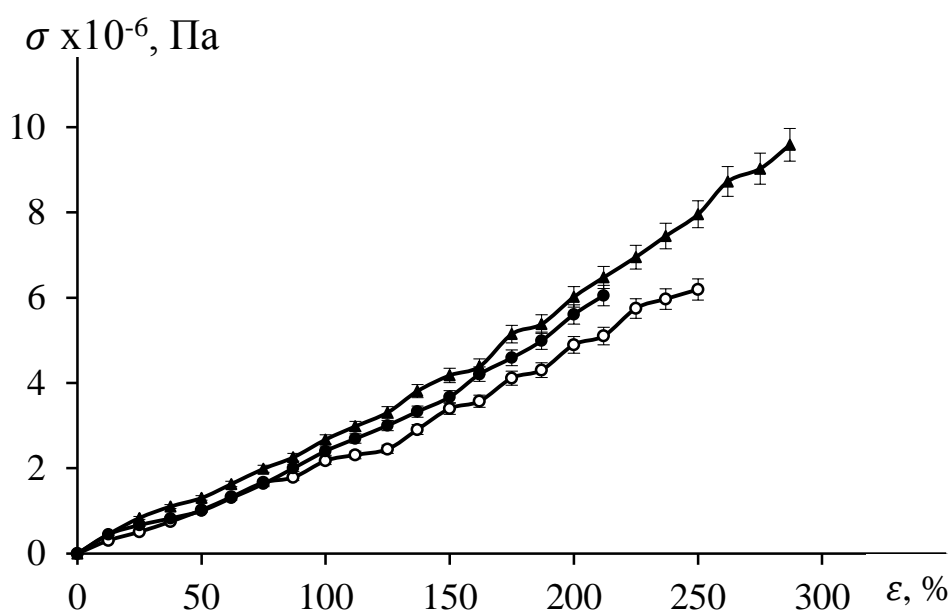


Рисунок 4.18 – Зависимость напряжения ( $\sigma$ ) от деформации ( $\varepsilon$ ) для образцов смеси 90 масс. % СКД-35 + 10 масс. % ПЭНП до термообработки ( $\blacktriangle$ ), термостатированных в течение 4 часов с последующим охлаждением со скоростью 0,03 град/с ( $\bullet$ ) и 5 град/с ( $\circ$ )

Добавление 20 масс. % ПЭНП в матрицу СКД-35 почти на порядок увеличивает прочность при разрыве, а деформацию – в два раза (рисунок 4.19).

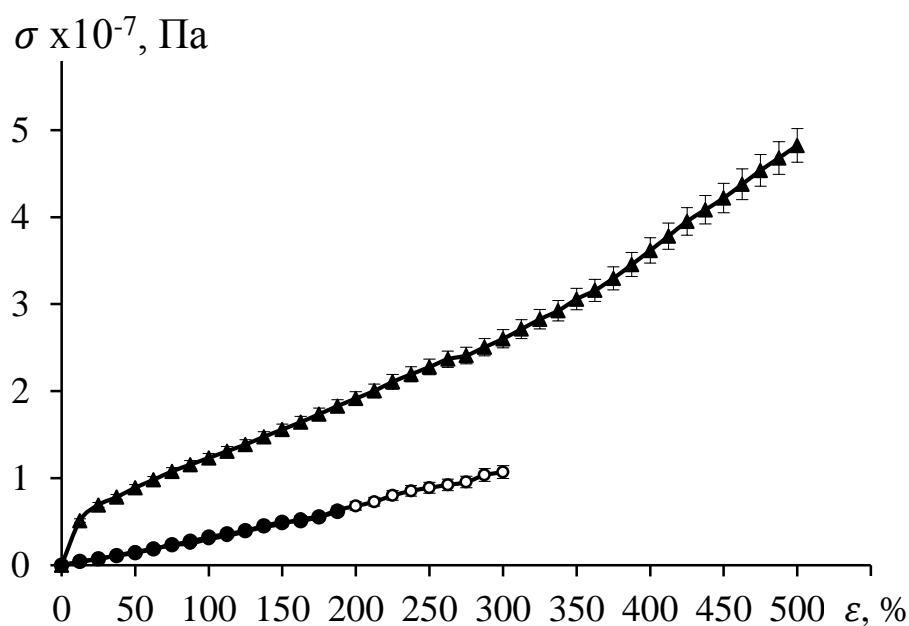


Рисунок 4.19 – Зависимость напряжения ( $\sigma$ ) от деформации ( $\varepsilon$ ) для образцов смеси 80 масс. % СКД-35 + 20 масс. % ПЭНП до термообработки ( $\blacktriangle$ ), термостатированных в течение 4 часов с последующим охлаждением со скоростью 0,03 град/с ( $\bullet$ ) и 5 град/с ( $\circ$ )

При данной концентрации полиэтилен пронизывает всю систему, прочностные свойства ПЭНП преобладают над свойствами СКД-35. Под действием термообработки компоненты начинают разделяться, полиэтилен локализуется, и разрыв происходит по менее прочной матрице каучука.

Аналогичная картина наблюдается и для смеси 70 масс. % СКД-35 + 30 масс. % ПЭНП (рисунок 4.20). Прочность при отжиге и закалке данной композиции выше, чем прочность композиции 80 масс. % СКД-35 + 20 масс. % ПЭНП, что связано с увеличением содержания термопласта.

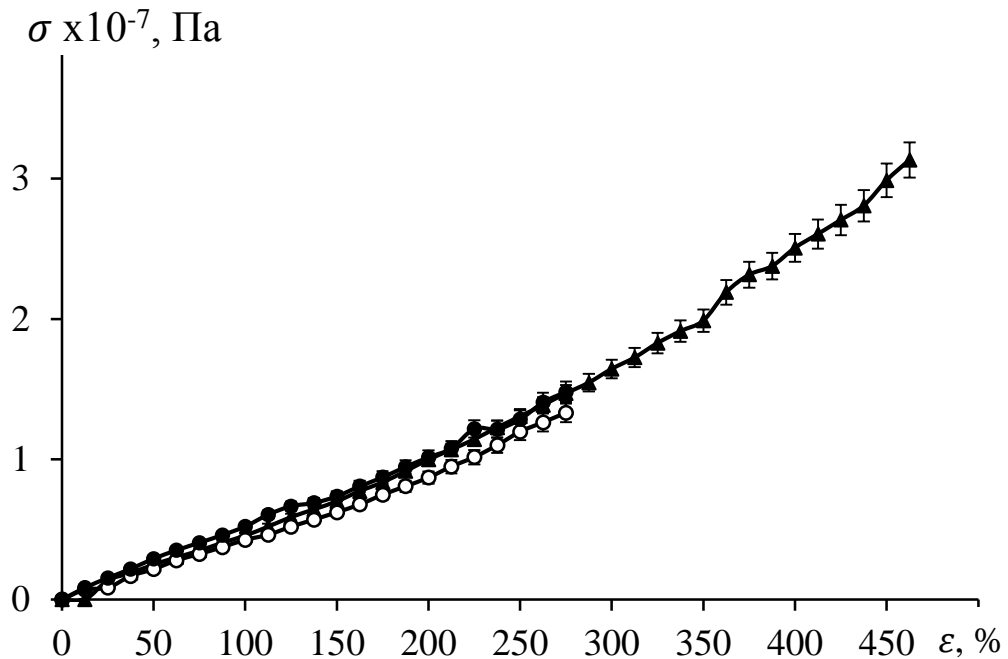


Рисунок 4.20 – Зависимость напряжения ( $\sigma$ ) от деформации ( $\varepsilon$ ) для образцов смеси 70 масс. % СКД-35 + 30 масс. % ПЭНП до термообработки ( $\blacktriangle$ ), термостатированных в течение 4 часов с последующим охлаждением со скоростью 0,03 град/с ( $\bullet$ ) и 5 град/с ( $\circ$ )

В отличие от предыдущих систем, в смеси 50 масс. % СКД-35 + 50 масс. % ПЭНП (рисунок 4.21) наблюдается увеличение прочности после отжига.

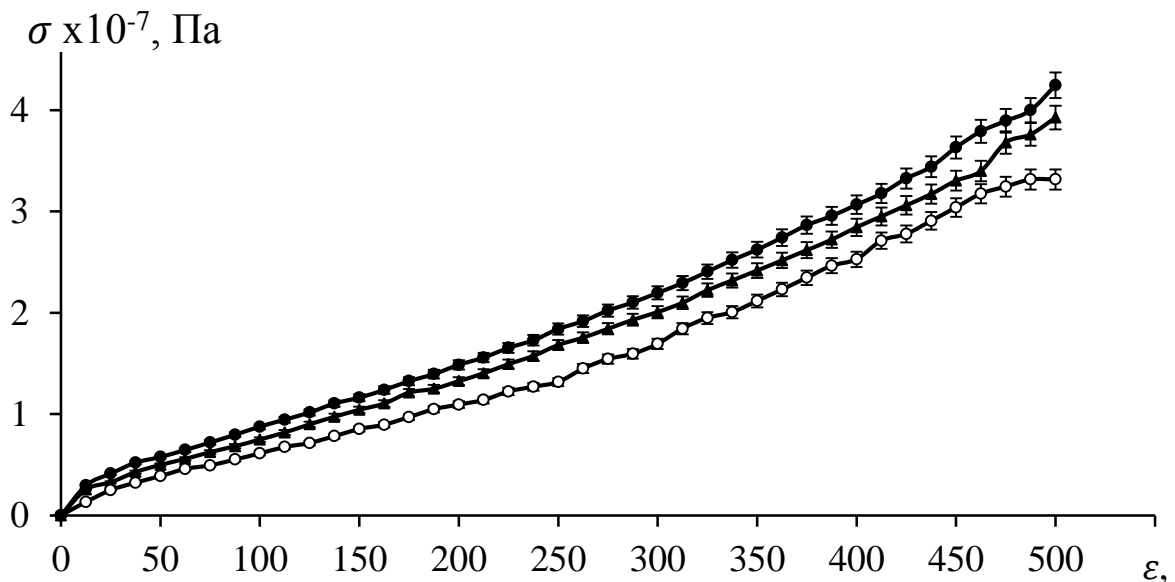


Рисунок 4.21 – Зависимость напряжения ( $\sigma$ ) от деформации ( $\varepsilon$ ) для образцов смеси 50 масс. % СКД-35 + 50 масс. % ПЭНП до термообработки ( $\blacktriangle$ ), термостатированных в течение 4 часов с последующим охлаждением со скоростью 0,03 град/с ( $\bullet$ ) и 5 град/с ( $\circ$ )



При данной концентрации компонентов, как видно из анализа ДСК-термограмм (таблица 4.1), температура плавления ПЭНП увеличивается на несколько градусов, что связано с совершенствованием кристаллических структур, пронизывающих каучук и приводящие к упрочнению системы [176, 199].

Дальнейшее повышение содержания ПЭНП в СКД-35 приводит к повышению разрывного напряжения исходных композитов, однако после термообработки происходит падение деформационно-прочностных характеристик (рисунки 4.22, 4.23), т.к. под действием длительного термостатирования, как показано в работах [5, 110, 113], образуется дефектная крупнокристаллическая структура, кристаллиты не успевают разворачиваться и разрыв происходит по менее прочному полибутадиену.

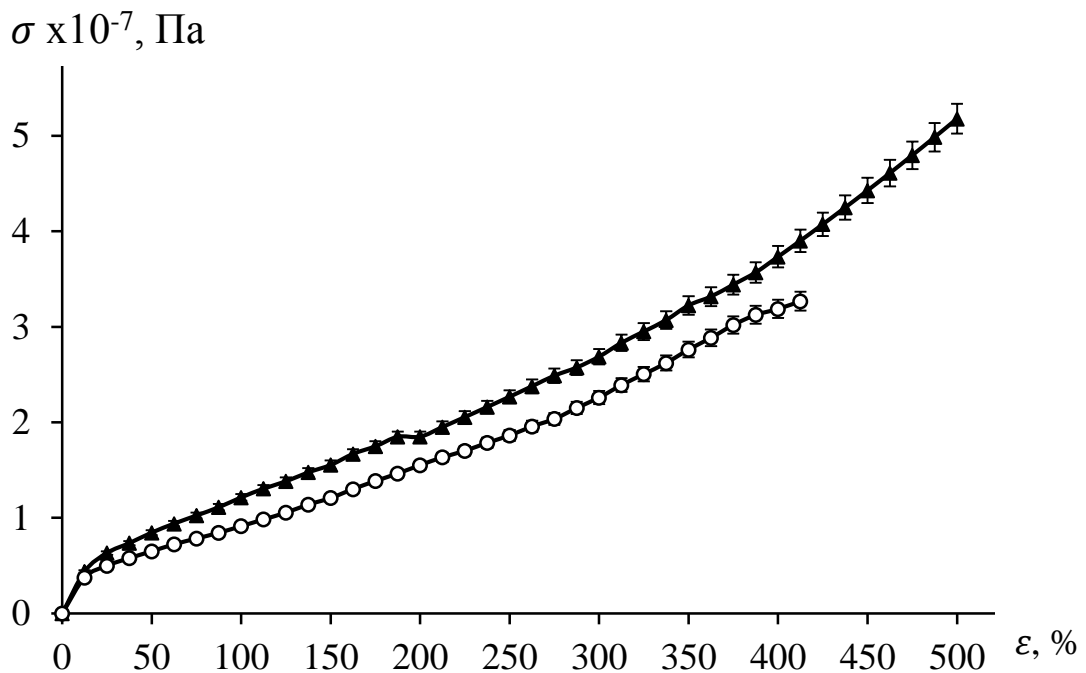


Рисунок 4.22 – Зависимость напряжения ( $\sigma$ ) от деформации ( $\epsilon$ ) для образцов смеси 30 масс. % СКД-35 + 70 масс. % ПЭНП до термообработки ( $\blacktriangle$ ), термостатированных в течение 4 часов с последующим охлаждением со скоростью 0,03 град/с ( $\bullet$ ) и 5 град/с ( $\circ$ )

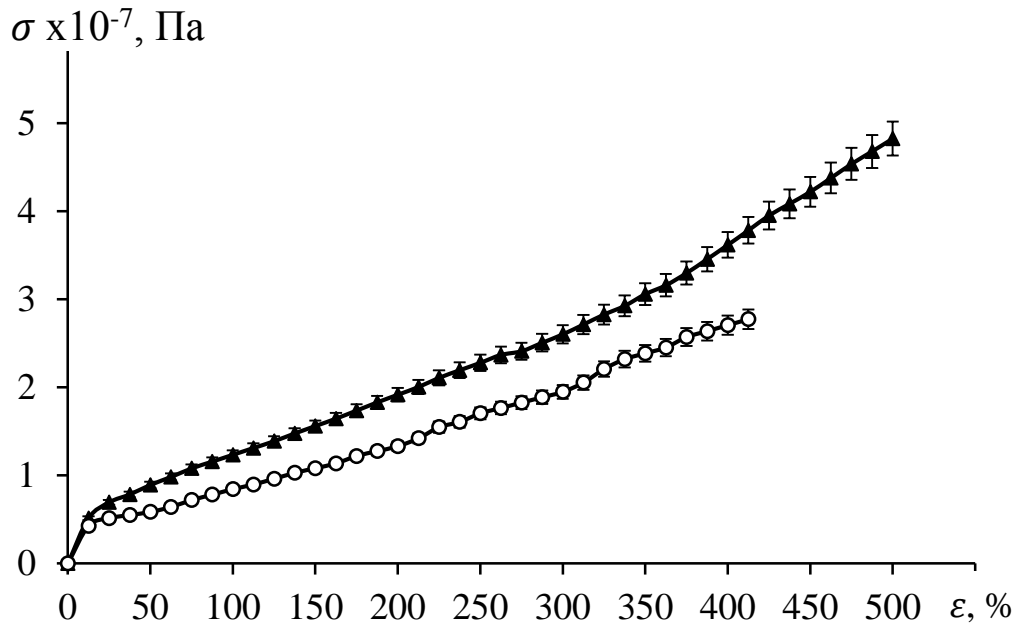


Рисунок 4.23 – Зависимость напряжения ( $\sigma$ ) от деформации ( $\varepsilon$ ) для образцов смеси 20 масс. % СКД-35 + 80 масс. % ПЭНП до термообработки ( $\blacktriangle$ ), термостатированных в течение 4 часов с последующим охлаждением со скоростью 0,03 град/с ( $\bullet$ ) и 5 град/с ( $\circ$ )

Для системы 10 масс. % СКД-35 + 90 масс. % ПЭНП (рисунок 4.24) прочность исходной смеси возрастает из-за преобладания свойств ПЭНП.

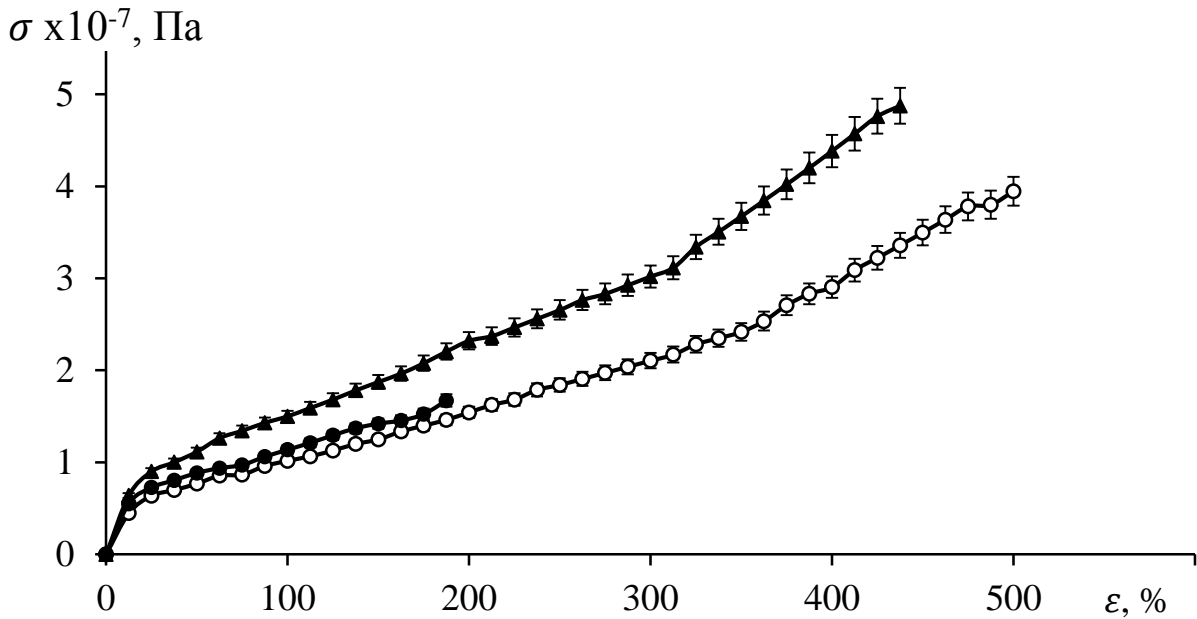


Рисунок 4.24 – Зависимость напряжения ( $\sigma$ ) от деформации ( $\varepsilon$ ) для образцов смеси 10 масс. % СКД-35 + 90 масс. % ПЭНП до термообработки ( $\blacktriangle$ ), термостатированных в течение 4 часов с последующим охлаждением со скоростью 0,03 град/с ( $\bullet$ ) и 5 град/с ( $\circ$ )

Закалка кристаллизующихся полимеров приводит к образованию мелкокристаллической структуры, кинетические единицы легче ориентируются при деформации, что повышает деформируемость композиции (рисунок 4.24). Отжиг же приводит к резкому снижению деформационно-прочностных свойств. Падение прочности связано с образованием крупнокристаллической дефектной структуры под действием отжига, т.к. ориентация кинетических единиц при этом осуществляется труднее. Подобную структуру наблюдал в своих работах В.Е. Гуль с сотрудниками на поверхности полипропилена [113], на которой, после отжига в течение 3–5 ч., образуются крупные сферолиты. Для кристаллизующихся полимеров рост кристаллитов возможен в течение того промежутка времени, когда полимер находится внутри температурного интервала кристаллизации [110]. В случае отжига образуются более крупные кристаллические структуры, чем в случае закалки, т.к. время нахождения полимеров внутри температурного интервала кристаллизации больше у образцов, охлаждаемых со скоростью 0,03 град/с, нежели у охлаждаемых со скоростью 5 град/с.

Для чистого ПЭНП также наблюдается понижение прочности после термообработки (рисунок 4.25).

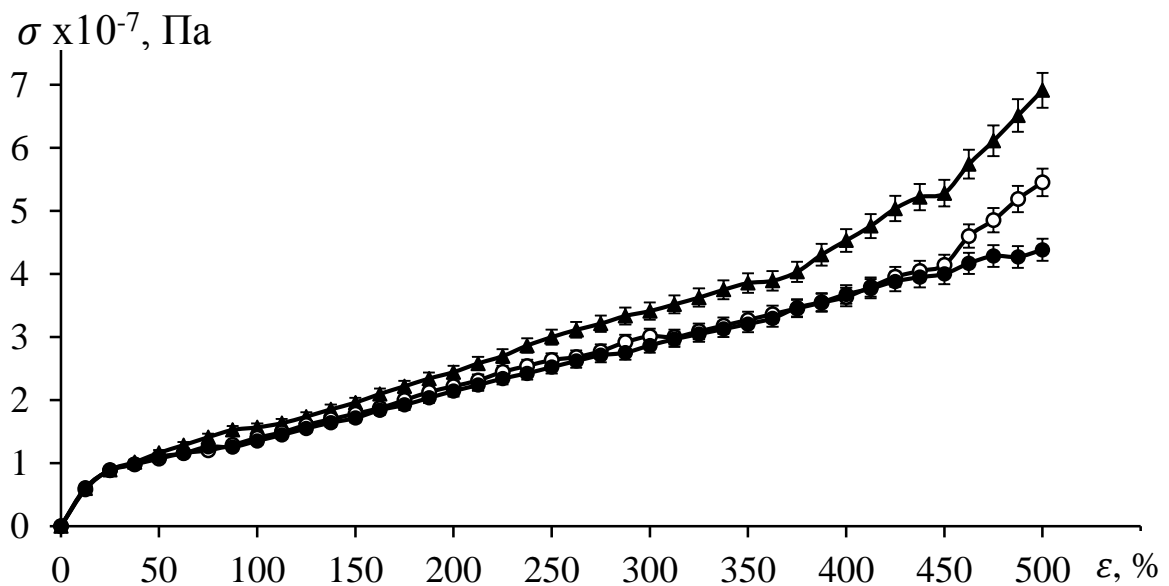


Рисунок 4.25 – Зависимость напряжения ( $\sigma$ ) от деформации ( $\varepsilon$ ) для образцов ПЭНП до термообработки ( $\blacktriangle$ ), термостатированных в течение 4 часов с последующим охлаждением со скоростью 0,03 град/с ( $\bullet$ ) и 5 град/с ( $\circ$ )

Прочностные характеристики закаленных образцов ПЭНП выше отожженных, по-видимому, за счет образования мелкокристаллической структуры: под действием нагружающей силы молекулы успевают ориентироваться, увеличивая при этом сопротивление нагрузке.

Влияние отжига и закалки на прочность при разрыве от концентрации компонентов смеси СКД-35 с ПЭНП представлено на рисунке 4.26 [198].

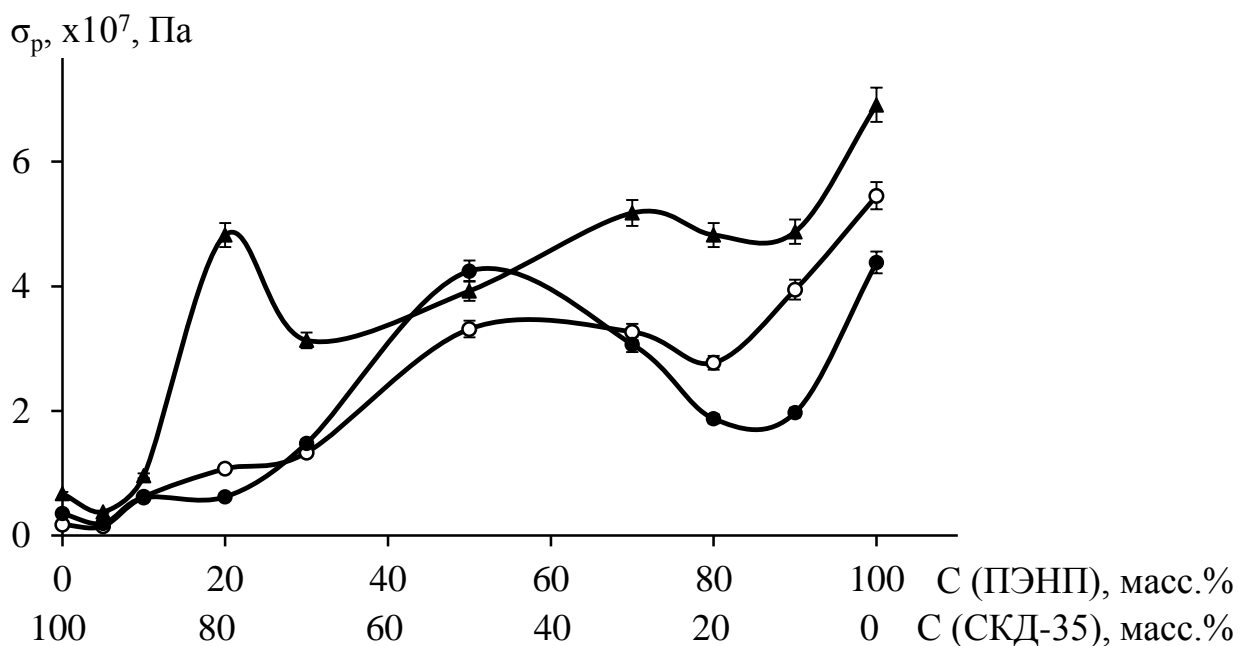


Рисунок 4.26 – Зависимость прочности композиции СКД-35/ПЭНП от концентрации для образцов до термообработки (▲), термостатированных в течение 4 часов с последующим охлаждением со скоростью 0,03 град/с (●) и 5 град/с (◦)

Изменение прочности композиций происходит не пропорционально увеличению содержания ПЭНП в смеси, а проходит через экстремумы. Добавление 20 масс. % ПЭНП в матрицу СКД-35 приводит к резкому повышению прочности, что связано с инверсией фаз, однако термообработка приводит к падению прочности из-за разделения компонентов (рисунок 4.26). ПЭНП начинает локализоваться, и разрыв происходит по менее прочной матрице каучука. При концентрации 50 масс. % СКД-35 – 50 масс. % ПЭНП прочность после отжига возрастает.

## ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 4

1. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии обнаружено повышение температуры плавления образцов ПЭНП с 381 К (исходные) до 413 К после отжига и до 412 К после закалки, что, по-видимому связано с совершенствованием кристаллических образований. Пик плавления у термостатированных образцов более широкий, что характерно при наличии разных кристаллов.
2. Степень кристалличности ПЭНП меняется незначительно после термообработки, как видно из расчетов по плотности и данных ДСК-термограмм.
3. На примере смеси кристаллизующихся смесей ПЭНП с СКД-35 показано, что закалка приводит к образованию различных кристаллов – об этом свидетельствует появление множества рефлексов на рентгенограмме смеси и более широкие пики плавления на ДСК термограммах, а отжиг, приводит к росту кристаллических структур, образованию дефектной структуры.
4. В смесях на основе несовместимых кристаллизующихся компонентов (ПЭНП/СКД-35) 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 кристаллов ПЭНП, упрочняющих эластомер.
5. Наличие экстремумов на концентрационных зависимостях поверхностного натяжения и прочности связано с различной степенью микро неоднородности смеси полиэтилена с полибутадиеном.

## ГЛАВА 5. РАСЧЕТ ПАРАМЕТРОВ ПРОЧНОСТИ И СТАТИСТИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА ДАННЫХ ТЕРМОМОДИФИЦИРОВАННЫХ СМЕСЕЙ

### 5.1. Модуль упругости и термическая обработка смесей на основе ПВХ/СКН и ПЭНП/СКД-35

Модуль упругости характеризует жесткость материала и является значимым параметром для конструкционных композитов; определяется в области малых деформаций по тангенсу угла наклона диаграммы напряжение – деформация:

$$E = \sigma / \varepsilon. \quad (5.1)$$

Для закаленных образцов смеси ПВХ/СКН-18, при соотношениях 80 масс. % + 20 масс. % и 50 масс. % + 50 масс. % соответственно, модуль упругости становится ниже исходных (рисунок 5.1), что говорит о повышении пластичности композиции.

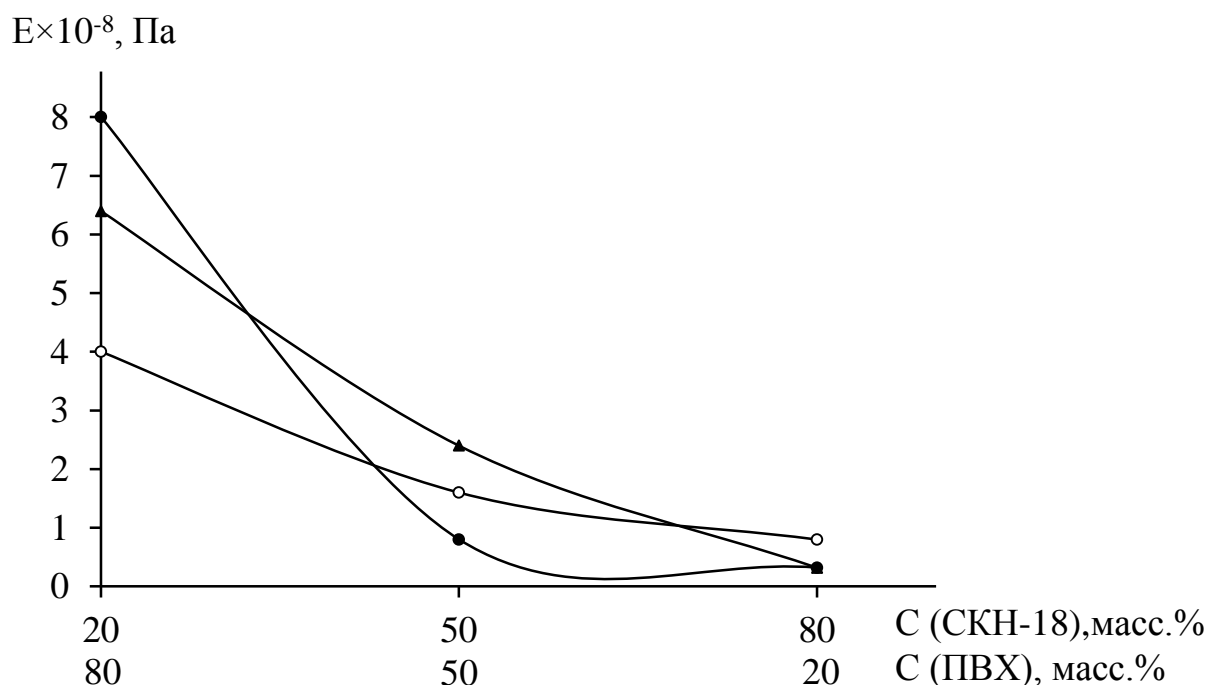


Рисунок 5.1 – Зависимость модуля упругости (E) от концентрации компонентов в смеси ПВХ/СКН-18 до термообработки (▲), термостатированных в течение 4 часов с последующим охлаждением со скоростью 0,03 град/с (●) и 5 град/с (○)

Для системы 80 масс. % ПВХ + 20 масс. % СКН-26 модуль упругости повышается после термообработки (рисунок 5.2).

$E \times 10^{-8}$ , Па

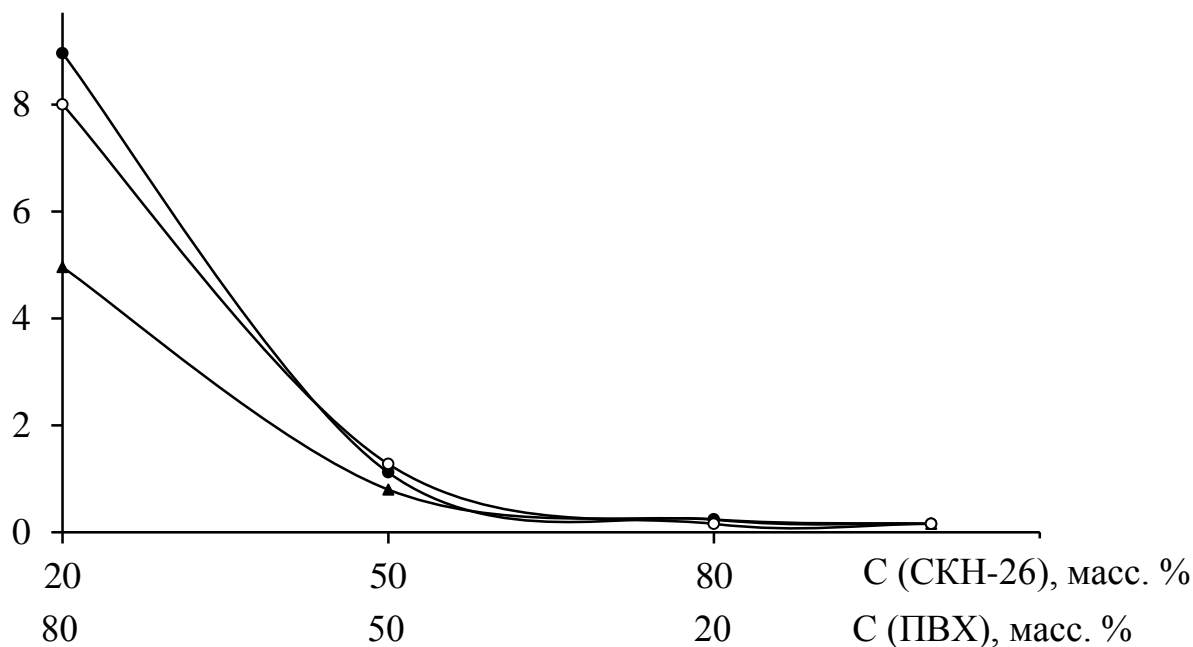


Рисунок 5.2 – Зависимость модуля упругости ( $E$ ) от концентрации компонентов в смеси ПВХ/СКН-26 до термообработки (▲), термостатированных в течение 4 часов с последующим охлаждением со скоростью 0,03 град/с (●) и 5 град/с (○)

Повышение модуля упругости после отжига и закалки характеризует повышение жесткости композиции, что важно для конструкционных пластиков. Отжиг композиции ПВХ/СКН-40 с преобладанием термопласта при концентрации 90 масс. % + 10 масс. % соответственно приводит к увеличению модуля упругости. В смеси 70 масс. % ПВХ + 30 масс. % СКН-40 происходит увеличение как разрывного напряжения (рисунки 3.14–3.16), так и модуля упругости (рисунки 5.3–5.5) после термостатирования с последующим быстрым охлаждением со скоростью 5 град/с.

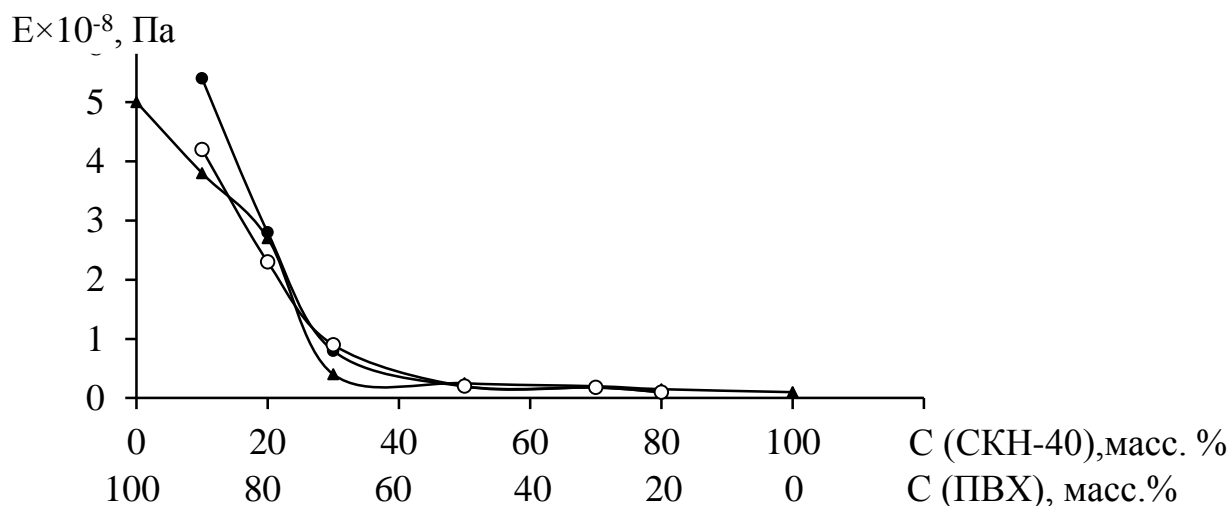


Рисунок 5.3 – Зависимость модуля упругости ( $E$ ) от концентрации компонентов в смеси ПВХ/СКН-40 до термообработки (▲), термостатированных в течение 4 часов с последующим охлаждением со скоростью 0,03 град/с (●) и 5 град/с (○)

В зависимости от длительности термостатирования модуль упругости практически не меняется. При концентрации 90 масс. % ПВХ + 10 масс. % СКН-40 модуль упругости возрастает уже после двух часов выдержки при температуре 393 К, что важно для конструкционных материалов.

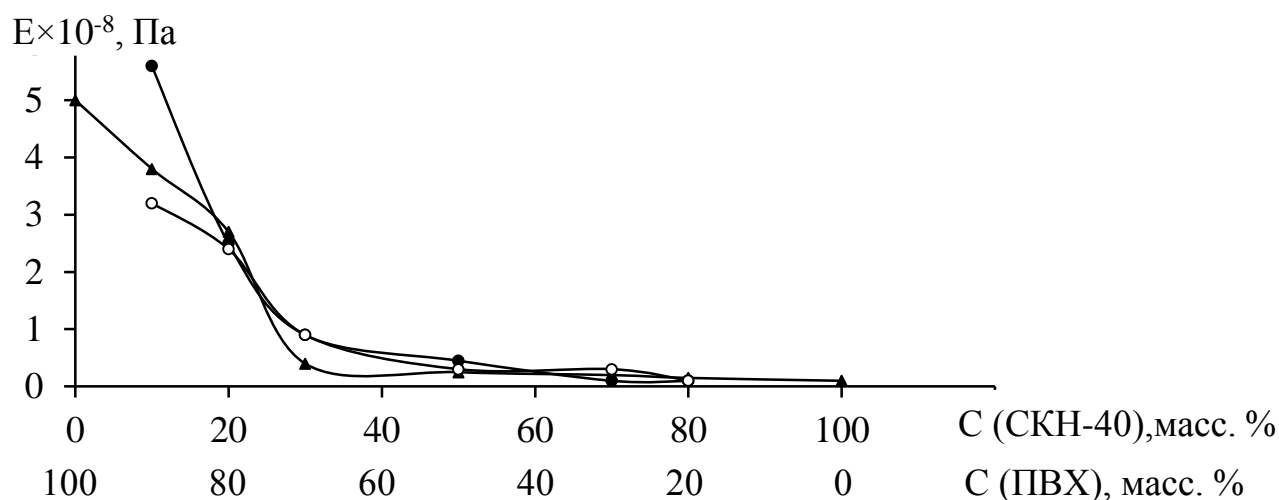


Рисунок 5.4 – Зависимость модуля упругости ( $E$ ) от концентрации компонентов в смеси ПВХ/СКН-40 до термообработки (▲), термостатированных в течение 4 часов с последующим охлаждением со скоростью 0,03 град/с (●) и 5 град/с (○)



Отжиг композиции 90 масс. % ПВХ + 10 масс. % СКН-40 в течение 6 ч также приводит к повышению модуля упругости (рисунок 5.5), т.е. увеличению жесткости, и сопровождается возрастанием разрывного напряжения.

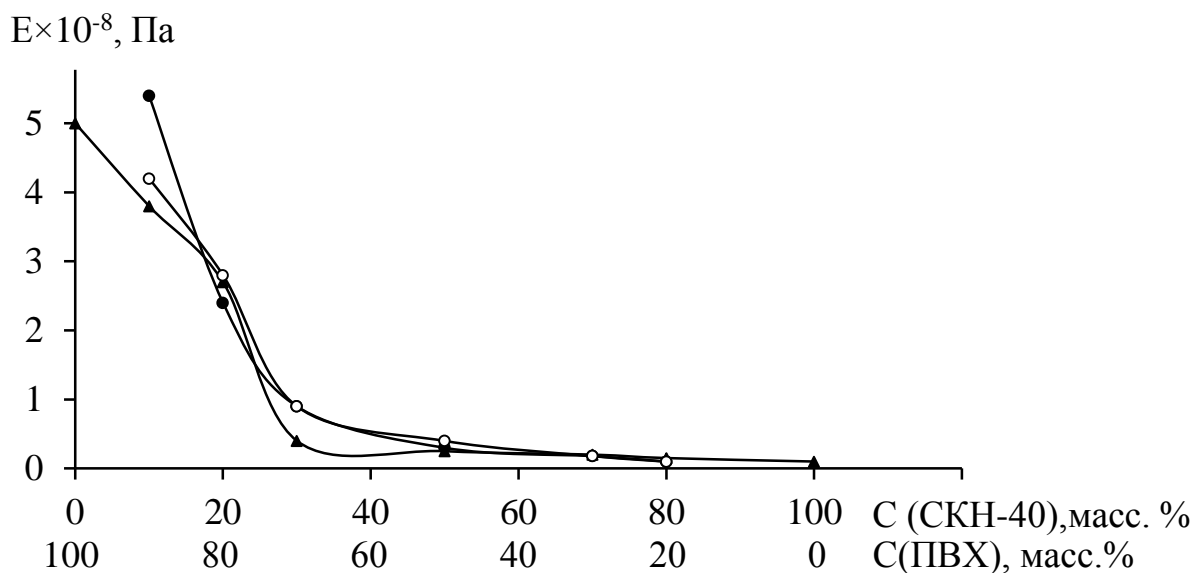


Рисунок 5.5 – Зависимость модуля упругости ( $E$ ) от концентрации компонентов в смеси ПВХ/СКН-40 до термообработки ( $\blacktriangle$ ), термостатированных в течение 4 часов с последующим охлаждением со скоростью 0,03 град/с ( $\bullet$ ) и 5 град/с ( $\circ$ )

Закалка же данной композиции приводит к повышению модуля упругости, но к понижению прочности, т.е. материал становится более хрупким.

Модуль упругости термообработанных образцов смеси кристаллизующихся полимеров СКД-35 с ПЭНП повышается только при отжиге композиции с концентрацией компонентов 1:1 по массе (рисунок 5.6). Деформационно-прочностные свойства данной системы также возрастают после 4-часового отжига (рисунок 4.21).

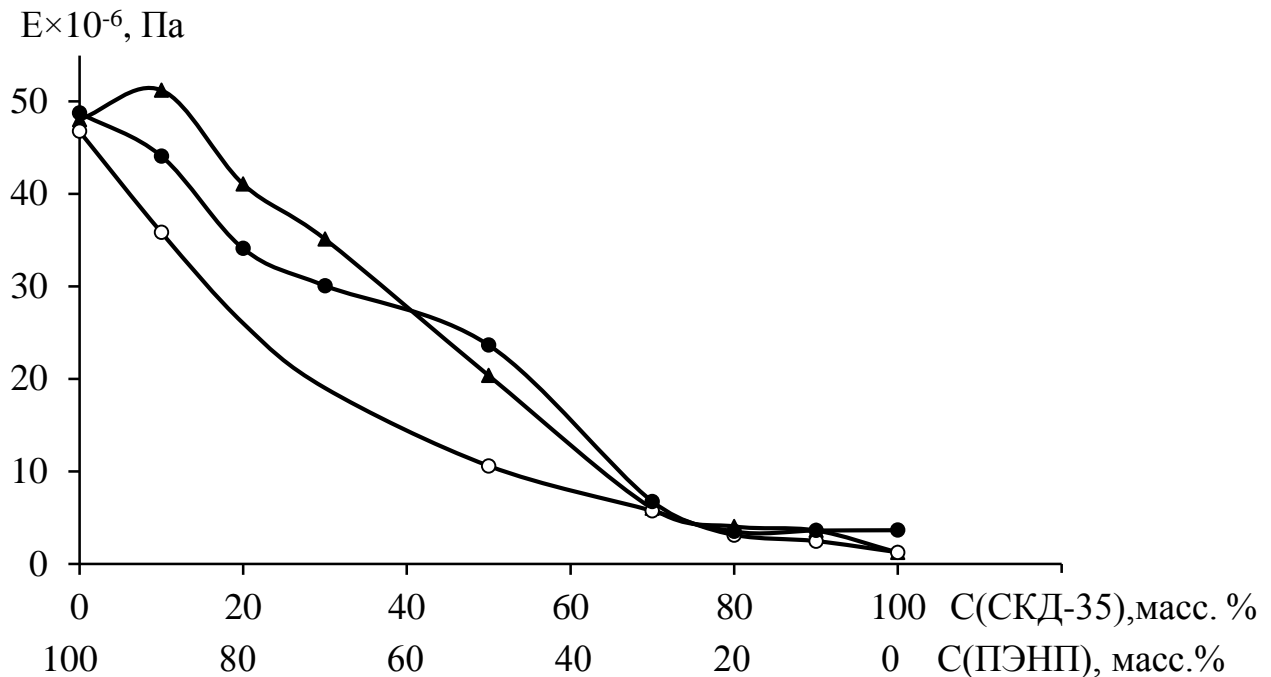


Рисунок 5.6 – Зависимость модуля упругости ( $E$ ) от концентрации компонентов в смеси ПЭНП/СКД-35 до термообработки ( $\blacktriangle$ ), термостатированных в течение 4 часов с последующим охлаждением со скоростью 0,03 град/с ( $\bullet$ ) и 5 град/с ( $\circ$ )

Повышение модуля упругости при добавлении 10 масс. % СКД-35 в ПЭНП, возможно, связано с тем, что степень кристалличности компонентов в смеси меняется.

## 5.2. Моделирование функциональных зависимостей напряжения от деформации

Методика подбора кривых в виде полинома осуществлялась методом наименьших квадратов, а также по минимуму суммы квадратов расстояний точек эксперимента до прямой. Степень полинома повышалась до четвертой включительно с тем, чтобы уменьшить дисперсию (отклонение) экспериментальных точек от полинома.

По методике, описанной в работе [200], были обработаны статистические точки. Результаты такой обработки и оптимальные полиномиальные зависимости приведены на рисунках 5.7, 5.8.

На рисунке 5.7 приведены диаграммы  $\sigma$ – $\varepsilon$  смесей ПВХ/СКН-40 в зависимости от концентрации компонентов до термообработки.

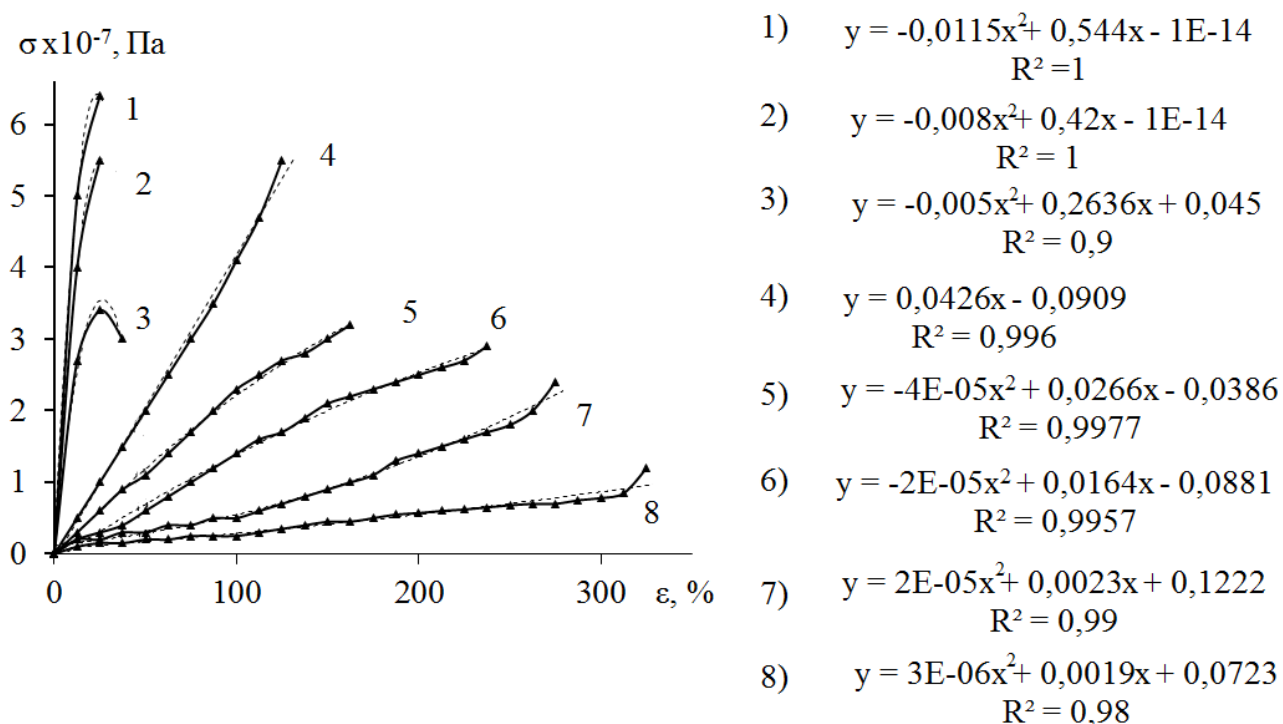


Рисунок 5.7 – Концентрационная зависимость напряжения ( $\sigma$ ) от деформации ( $\varepsilon$ ) для смесей ПВХ + СКН – 40 при соотношении компонентов: 1 – 100 масс. % ПВХ; 2 – 90 масс. % + 10 масс. %; 3 – 80 масс. % + 20 масс. %; 4 – 70 масс. % + 30 масс. %; 5 – 50 масс. % + 50 масс. %; 6 – 30 масс. % + 70 масс. %; 7 – 20 масс. % + 80 масс. %; 8 – 100 масс. % СКН-40 соответственно

Анализ диаграмм  $\sigma$ – $\varepsilon$  в зависимости от концентрации показал, что наибольшей эффективностью обладает смесь с содержанием 70 масс. % ПВХ и 30 масс. % СКН-40, прочность которой выше аддитивных значений. Плотность СКН-40 меньше плотности ПВХ, следовательно, при данной концентрации объемные доли полимеров примерно равны, а значит, оба компонента могут образовывать непрерывные фазы, что способствует упрочнению композиции в целом [148].

Диаграммы  $\sigma$ – $\varepsilon$  аппроксимировались методом наименьших квадратов. Большинство кривых наилучшим образом описываются полиномами второй

степени. Среднее значение коэффициента дисперсии  $R^2$  на графиках  $\sigma(\varepsilon)$  для композиций ПВХ/СКН-40 составляет 0,9906.

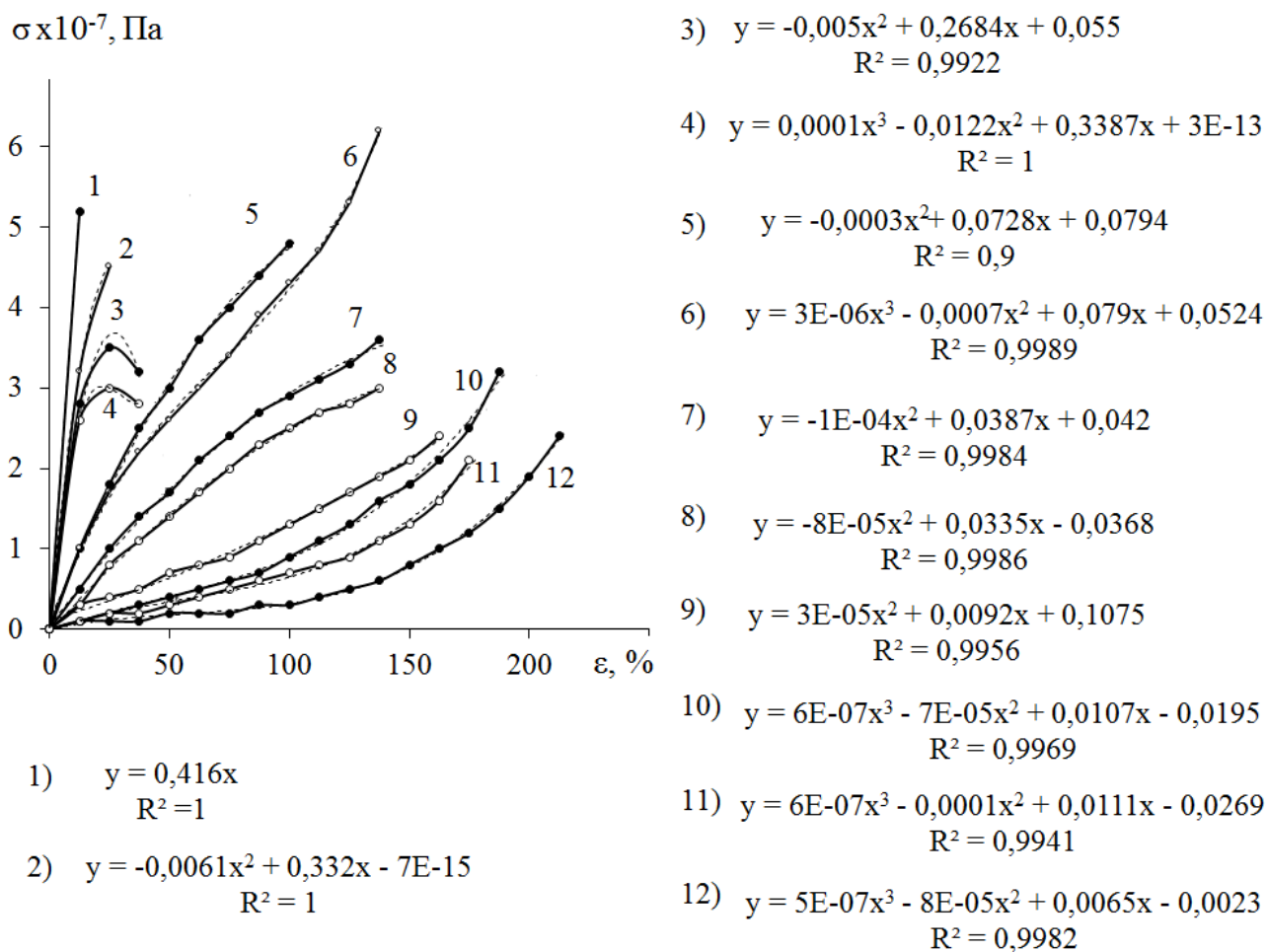


Рисунок 5.8 – Зависимость напряжения ( $\sigma$ ) от деформации ( $\varepsilon$ ) для термостатированных в течение 4 часов с последующим охлаждением со скоростью 0,03 град/с ( $\bullet$ ) и со скоростью охлаждения 5 град/с ( $\circ$ ) образцов смеси ПВХ/СКН-40 при соотношении компонентов: 1, 2 – 90 масс. % + 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

### 5.3. Расчет удельной работы деформации при разрушении полимерных композиций

Работа разрушения – работа, приходящаяся на единицу объема рабочей части образца и соответствующая площади диаграммы растяжения в координатах  $\sigma$ – $\varepsilon$ , которая характеризует способность материала сопротивляться действию ударных

нагрузок [201]. Это, по сути, вязкость – способность материала поглощать механическую энергию внешних сил за счет пластической деформации. Она является энергетической характеристикой материала, выражается в единицах работы. Вязкость определяется химическим составом материала, термической обработкой и другими внутренними факторами. Также вязкость зависит от условий, в которых работает материал (температуры, скорости нагружения, наличия концентраторов напряжения).

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

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

Изменение  $A_p$  смеси ПВХ/СКН-40 происходит непропорционально изменению концентрации компонентов (рисунок 5.9). При концентрации компонентов 20 масс. % СКН-40 + 80 масс. % ПВХ удельная работа деформации на разрушение уменьшается после термообработки, что, возможно, связано с инверсией фаз. Разрыв происходит по менее прочной фазе эластомера, где для разрушения связей необходимо меньше энергии, что приводит к понижению деформационно-прочностных свойств. Для закаленной композиции 70 масс. % ПВХ + 30 масс. % СКН-40 работа разрушения резко возрастает, что свидетельствует о повышении трещиностойкости, залечивании дефектов после термообработки. При данной концентрации объемные доли компонентов примерно равны, т.к. плотность поливинилхлорида ( $\rho=1,4 \text{ кг/м}^3$ ) больше плотности бутадиен-акрилонитрильного эластомера ( $\rho=0,9 \text{ кг/м}^3$ ). Образуется система, пронизанная молекулами ПВХ, обеспечивающими прочность, и молекулами СКН-40, обеспечивающими эластичность.

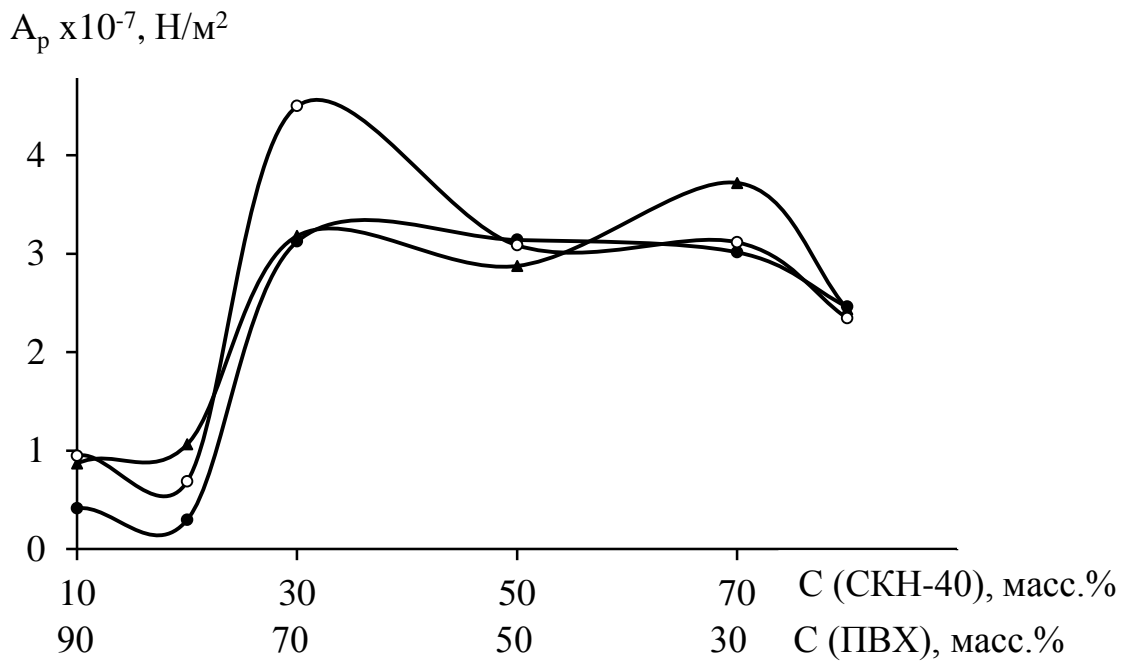


Рисунок 5.9 – Зависимость работы разрушения ( $A_p$ ) от концентрации компонентов для образцов смеси ПВХ/СКН-40 до термообработки ( $\blacktriangle$ ), термостатированных в течение 4 часов с последующим охлаждением со скоростью 0,03 град/с ( $\bullet$ ) и 5 град/с ( $\circ$ )

Работа разрушения обладает наиболее высокой чувствительностью к структурным изменениям [202], следовательно, различный количественный состав композиции по-разному влияет на структуру смеси.

В смесях с преобладанием жесткоцепного полимера работает принцип: чем больше модуль упругости полимера (рисунки 5.3–5.5), тем меньшая энергия необходима для необратимого разрушения полимера (рисунок 5.9).

С увеличением времени выдержки до 4 ч наблюдается снижение работы разрушения после термообработки практически для всех систем, кроме закаленной смеси 70 масс. % ПВХ + 30 масс. % СКН-40 (рисунок 5.10), работа, которой так же, как и при 2-часовой выдержке, возрастает по сравнению с исходной смесью. Для смеси ПЭНП/СКД-35 при соотношении 1:1 по массе удельная работа деформации на разрушение возрастает после отжига (рисунок 5.11).

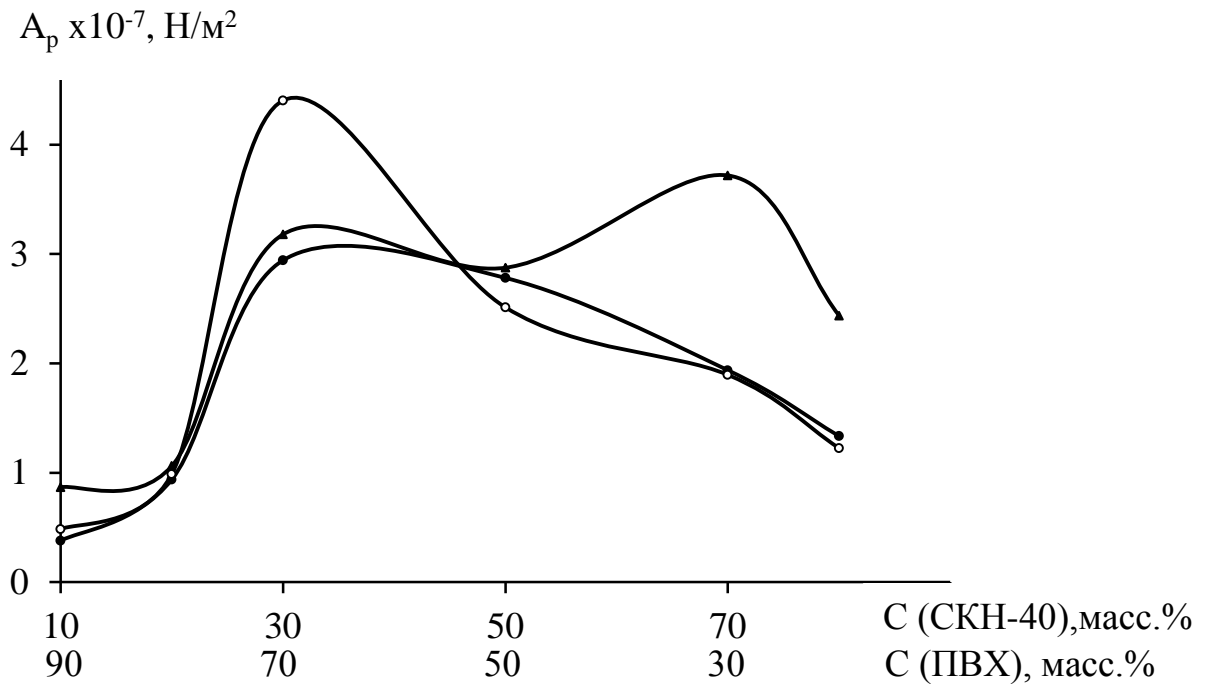


Рисунок 5.10 – Зависимость удельной работы деформации на разрушение ( $A_p$ ) от концентрации компонентов для образцов смеси ПВХ/СКН-40 до термообработки ( $\blacktriangle$ ), термостатированных в течение 4 часов с последующим охлаждением со скоростью 0,03 град/с ( $\bullet$ ) и 5 град/с ( $\square$ )

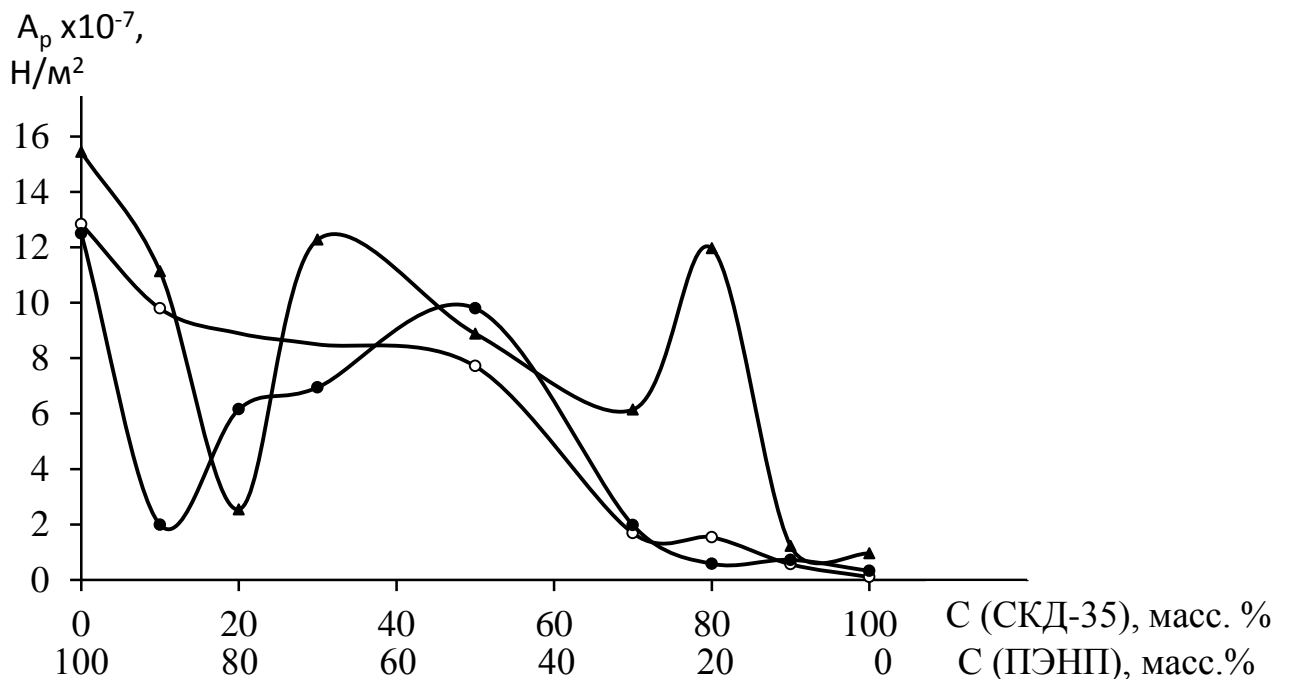


Рисунок 5.11 – Зависимость удельной работы деформации на разрушение ( $A_p$ ) от концентрации компонентов для образцов смеси ПЭНП/СКД-35 до термообработки ( $\blacktriangle$ ), термостатированных в течение 4 часов с последующим охлаждением со скоростью 0,03 град/с ( $\bullet$ ) и 5 град/с ( $\square$ )

Экстремумы на диаграмме удельной работы деформации на разрушение

наблюдаются примерно при тех же концентрациях, что и для разрывной прочности (рисунки 5.2, 4.26). При добавлении 20 масс. % ПЭНП в матрицу СКД-35 наблюдается инверсия фаз, которая приводит к резкому повышению прочности и работы разрушения композиции. Однако после термообработки характеристики снижаются вследствие повышения неоднородности смеси, т.к. компоненты несовместимы.

#### 5.4. Работа адгезии физически модифицированных полимерных смесей

Уравнение Дюпре – Юнга, как любое термодинамическое соотношение, должно быть справедливым для всякого агрегатного состояния. Это позволяет использовать его и для термодинамической оценки работы адгезии:

$$W_a = \gamma_{ж} (1 + \cos \theta), \quad (5.3)$$

где  $W_a$  – термодинамическая работа адгезии;  $\gamma_{ж}$  – поверхностное натяжение нанесенной жидкости;  $\theta$  — краевой угол смачивания жидкости поверхности полимерной смеси.

Эта величина определяется физико-химическими характеристиками контактирующих поверхностей (включая их структуру) [203].

Удельная свободная поверхностная энергия непосредственно связана с энергией межмолекулярного взаимодействия, приводящего к сцеплению молекул в конденсированных фазах. Таким образом, для обратимого изотермического разделения на две части столбика конденсированной фазы единичного сечения (рисунок 5.12а) необходимо затратить работу против сил молекулярного притяжения, называемую работой когезии:

$$W_k = 2\gamma. \quad (5.4)$$

Это приводит к образованию двух новых поверхностей с удельной свободной поверхностной энергией  $\gamma$ . Работа когезии связана с макроскопическими характеристиками твердых тел: теоретической прочностью, модулем Юнга.



Аналогичные рассуждения приводят к выражению, связывающему удельную свободную поверхностную энергию межфазных границ с работой адгезии  $W_a$  – работой обратимого изотермического процесса разделения столбика двух конденсированных фаз вдоль межфазной поверхности единичного сечения (рисунок 5.12б):

$$W_a = \gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_{12}. \quad (5.5)$$

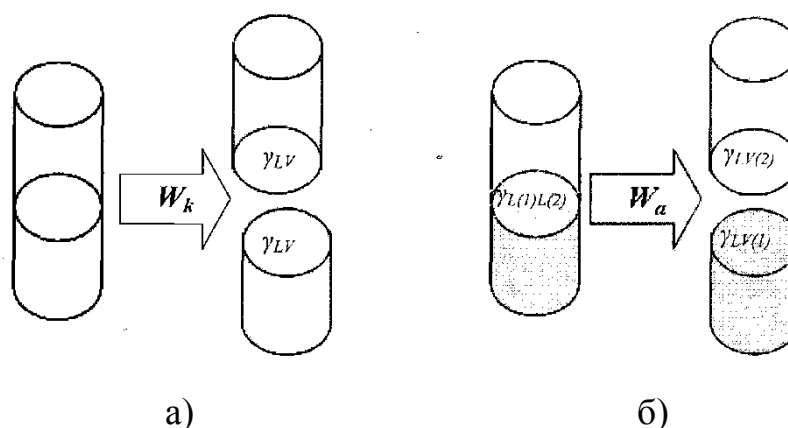


Рисунок 5.12 – Схема, иллюстрирующая работу когезии (а) и работу адгезии (б) жидких фаз в среде газа [201]

В результате образуются поверхности двух фаз, характеризующиеся  $\gamma_1$  и  $\gamma_2$ , и исчезает межфазная поверхность с удельной свободной поверхностной энергией  $\gamma_{12}$ . Следует обратить внимание, что в определениях  $W_k$  и  $W_a$  заложена обратимость процесса разделения одной или двух разных фаз. Сближение двух твердых фаз не сопровождается их полным слиянием, что в общем случае требует поправок в выражениях для  $W_k$  и  $W_a$ , но в нашем случае в качестве одной из фаз используется жидкость (глицерин).

По значениям, рассчитанным по уравнению Дюпре – Юнга, были построены зависимости работы адгезии системы СКД-35/ПЭНП к глицерину от концентрации компонентов в смеси при различных режимах термообработки. Из рисунков 5.13–5.16 видно, что работа адгезии проходит через экстремумы, а после двухчасового отжига и закалки уменьшается практически для всех концентраций системы (рисунок 5.13).

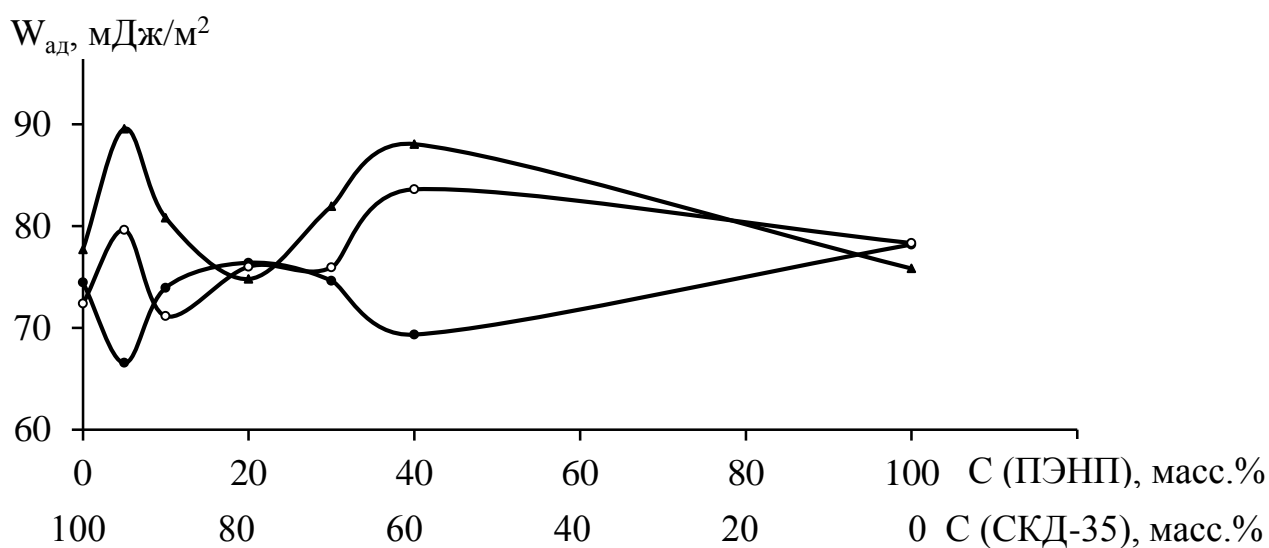


Рисунок 5.13 – Работа адгезии глицерина к поверхностям образцов смеси ПЭНП/СКД-35 до термообработки (▲), термостатированных в течение 2 часов с последующим охлаждением со скоростью 0,03 град/с (●) и 5 град/с (○)

Увеличение времени выдержки до 4 часов приводит к повышению работы адгезии смеси при концентрации компонентов 90 масс. % СКД-35 + 10 масс. % ПЭНП (рисунок 5.14).

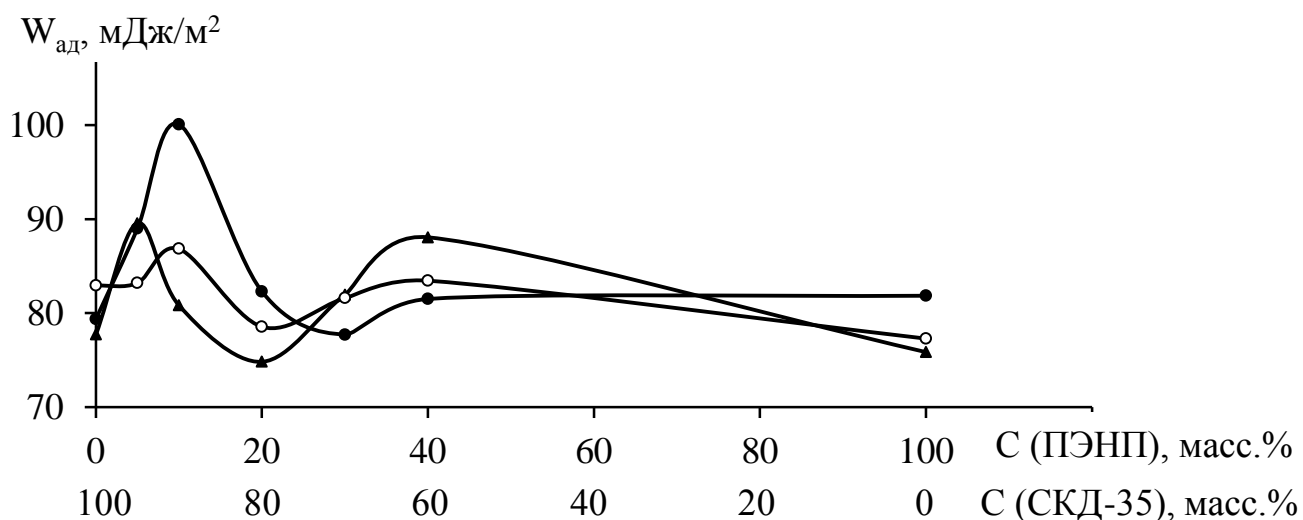


Рисунок 5.14 – Работа адгезии глицерина к поверхностям образцов смеси ПЭНП/СКД-35 до термообработки (▲), термостатированных в течение 4 часов с последующим охлаждением со скоростью 0,03 град/с (●) и 5 град/с (○).

Корреляция работы адгезии полимеров к модельным жидкостям (вода, октан) с прочностью при разрыве приводится в работе [201]. Автор наблюдает линейный рост прочности с повышением работы адгезии.

Однако для исследованных композитов в некоторых случаях наблюдается обратная зависимость прочности от работы адгезии (рисунок 5.14). По-видимому, на прочность оказывают влияние и другие факторы.

После 6-часового отжига и закалки происходит некоторая осцилляция зависимости (рисунок 5.15), связанная, возможно, с дефектной структурой смеси.

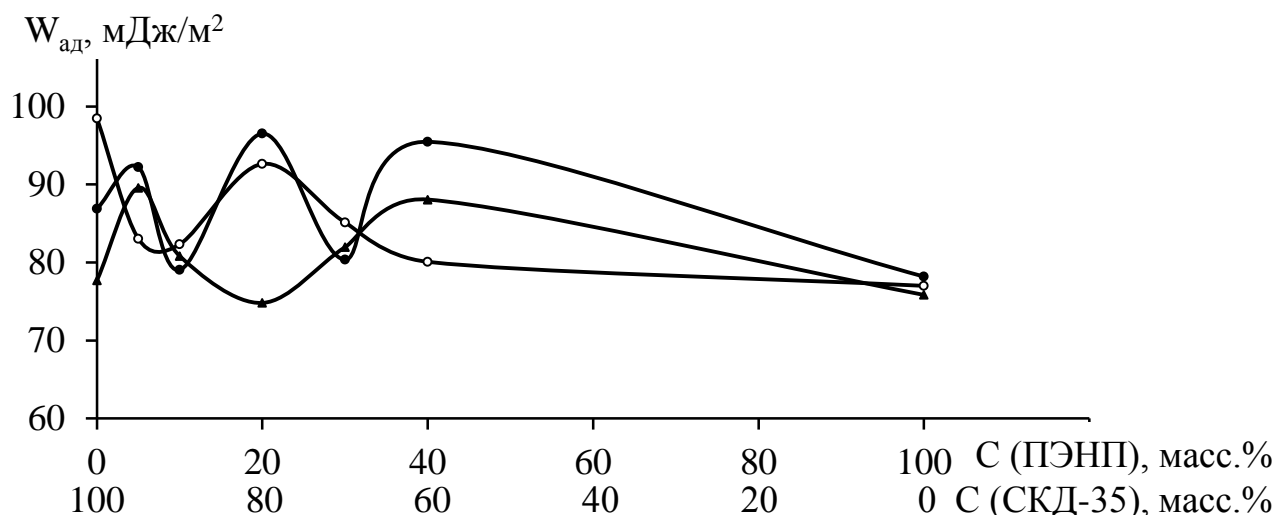


Рисунок 5.15 – Работа адгезии глицерина к поверхностям образцов смеси ПЭНП/СКД-35 до термообработки (▲), термостатированных в течение 6 часов с последующим охлаждением со скоростью 0,03 град/с (●) и 5 град/с (○)

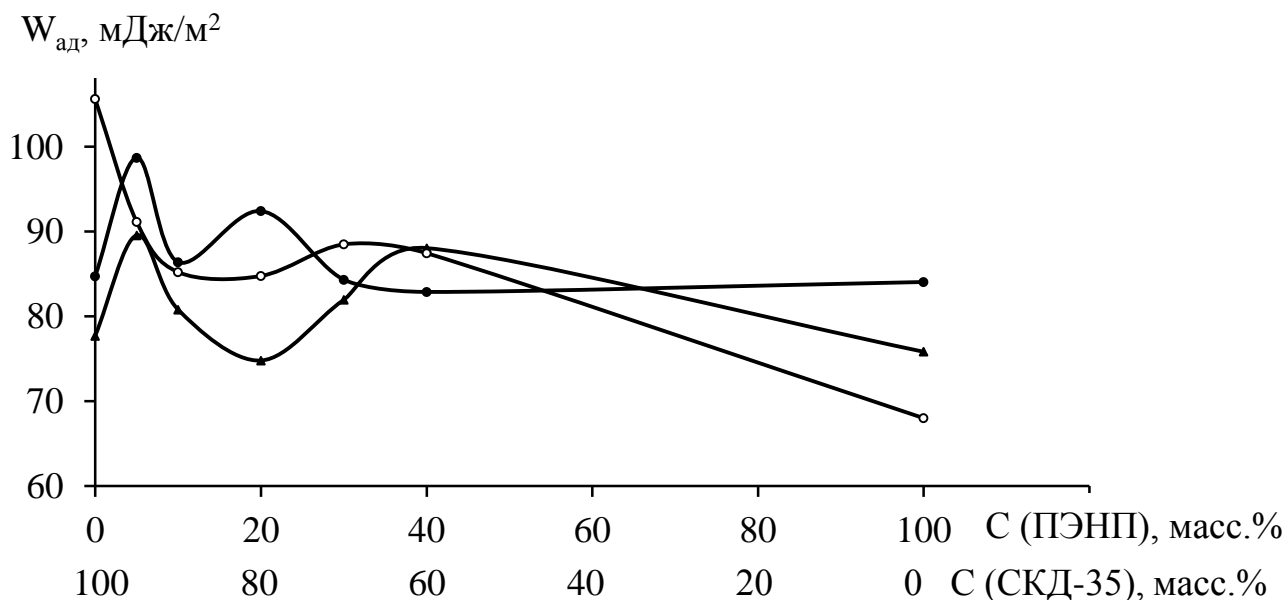


Рисунок 5.16 – Работа адгезии глицерина к поверхностям исходных образцов смеси ПЭНП/СКД-35 до термообработки (▲), термостатированных в течение 8 часов с последующим охлаждением со скоростью 0,03 град/с (●) и 5 град/с (○)

Сопоставление величин  $W_k$  и  $W_a$  может оказаться весьма полезным для прогнозирования прочностных характеристик и механизма разрушения полимерных композиционных материалов. Однако четкого критерия для такого прогноза в настоящее время пока не выработано. Поскольку существование избыточной свободной энергии поверхности раздела фаз обусловлено асимметрией межмолекулярных сил на границе раздела, удельная свободная поверхностная энергия, а также величина  $W_k$  будут зависеть от сил взаимодействия молекул (ионов) внутри фазы, которые определяются химической природой вещества. Величина  $W_a$  определяется, помимо межмолекулярных взаимодействий внутри контактирующих фаз, мерой сбалансированности на границе раздела при взаимодействии молекул (ионов) различных фаз.

### **ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 5**

Термическая обработка в зависимости от режима и состава смеси по-разному влияет на модуль упругости, удельную работу деформации при разрушении и работу адгезии. Наблюдается корреляция между удельной работой деформации при разрушении и прочностью композиций.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБЩИЕ 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, рентгеноструктурного анализа, инфракрасной спектроскопии и дифференциальной сканирующей калориметрии 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 – приводит 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 кристаллизирующихся 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.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гуль, В.Е. Структура и прочность полимеров / В.Е. Гуль. – М.: Химия, 1971. – 344 с.
2. Задорина, Е.Н. Релаксационная природа процесса термической деструкции полимеров и влияние термообработки на их свойства / Е.Н. Задорина, Г.Е. Вишневский, Ю.В. Зеленев // Доклады Академии наук. – 1981. – Т. 257. – № 6. – С. 1363.
3. Арьев, А.М. Высокотемпературный отжиг полиэтилентерефталата / А.М. Арьев // Пластические массы. – 1990. – № 11. – С. 54–55.
4. Арьев, А.М. О доминирующем механизме структурообразования при отжиге смектического полипропилена / А.М. Арьев // В сб.: Прогнозирование физических свойств текстильных полимерных материалов. – М.: МТИ, 1982. – С. 14–16.
5. Колесов, С.Н., Влияние термообработки на физико-химические свойства полиэтилена / С.Н. Колесов, Н.П. Балабан, И.А. Кильдеев, И.С. Колесов // Высокомолек. соед. – Серия Б. – 1970. – Т. 12. – № 4. – С. 266–268.
6. Чалых, А.Е. Фазовые и релаксационные состояния поливинилхлорида / А.Е. Чалых, И.Н. Сапожникова, Н.П. Бессонова // Высокомолекулярные соединения. – Серия С. – 1989. – Т. 31. – № 4. – С. 756–762.
7. Вокаль, М.В. Фазовые равновесия и диффузия в системе поливинилхлорид-сополимеры акрилонитрила и бутадиена / М.В. Вокаль, А.Е. Чалых, А.Д. Алиев // В сб.: Структура и динамика молекулярных систем. – Уфа – Казань – Йошкар – Ола – Москва. – Выпуск X. – Часть 1. – 2003. – 30 июня – 4 июля. – С. 77–80.
8. Kardanow, Ch.K. Untersuchungen des einflusses der thermomechanischen vorgeschichte auf das relaxations verhalten von polimer kompositionen / Ch.K. Kardanow, R.B. Tchakachow, Ji.W. Selenew // Plaste und kautschuk. – 1973. – Bd. 20. – Nr. 8. – S. 613–617.

9. Кулезнев, В.Н. Смеси и сплавы полимеров / В.Н. Кулезнев. – СПб: Научные основы и технологии. – 2013. – 216 с.
10. Кулезнев, В.Н. Смеси полимеров / В.Н. Кулезнев. – М.: Химия, 1980. – 303 с.
11. Кулезнев, В.Н. Основы технологии переработки пластмасс / В.Н. Кулезнев, В.К. Гусев. – М.: Химия, 1995. – 528 с.
12. Краузе, С. Совместимость в системах полимер – полимер / Кн. Полимерные смеси / под ред. Д. Пола, С. Ньюмена, пер с англ., в 2-х томах. – М.: Мир, 1981. – Т. 1. – С. 26 – 144.
13. Matsuo, M. Fine structures and fracture processes in plastic/rubber two-phase polymer systems. I. Observation of fine structures under the electron microscope / M. Matsuo, C. Nozaki, Y. Jyo // Polym. Eng. Sci. – 1969. – V. 9. – P. 197–205.
14. Kwak, S.Y. CP/MAS  $^{13}\text{C}$  n.m.r. analysis of micromorphology in a thermoplastic elastomer prepared from nitrile rubber and poly(vinyl chloride) / S.Y. Kwak, N. Nakajima // Polymer. – 1996. – Т. 37. – № 2. – P. 195–199.
15. 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.
16. 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.
17. Воюцкий, С.С. Аутогезия и адгезия полимеров / С.С. Воюцкий. – М.: Ростехиздат, 1964. – 244 с.
18. Sokol, R. Effect of interphase interactions on the dielectric behaviour of polycarbonate/poly(styrene-co-acrylonitrile) blends / R. Sokol, J. Nedbal, J. Fahrnich, M. Plavsky, J. Kolarik // Polymer Bulletin. – 2000. – V. 44. – № 5-6. – Pp. 555–562.



19. 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.
20. Кулезнев, В.Н. Особенности структуры и свойств смесей полимеров // Кн.: Композиционные полимерные материалы. – Киев: Наукова думка, 1975. – С. 93–110.
21. Воюцкий, С.С. Явления самодиффузии и взаимодиффузии в полимерных системах / С.С. Воюцкий, В.Л. Вакула // Успехи химии. – 1964. – Т. 33. – № 33. – С. 205–232.
22. Кротова, Н.А. Адгезия твердых тел / Н.А. Кротова, В.П. Смигла. – М.: Наука, 1973. – 273 с.
23. Липатов, С.Ю. Межфазные явления в полимерах / С.Ю. Липатов– Киев: Наукова думка, 1980. – 260 с.
24. Алиев, А.А. Электрическое старение полиэтилена и полипропилена в области малых добавок одного из компонентов / А.А. Алиев // Физика. – 2003. – С. 9. – № 1. – С. 16–18.
25. Алиев, А.А. Полимерная электроизоляционная композиция / А.А. Алиев, М.А. Багиров, Н.Д. Гусеинова, В.П. Малин, А.А. Попов // Авторское свидетельство № 1515203. – А 1. – 1989.
26. Нечитайло, Н.А. Термографическое определение совместимости компонентов в системах полимер–низкомолекулярное вещество / Н.А. Нечитайло, П.И. Санин // Высокомолек. соед. – Серия А. – 1972. – Т. 14. – № 7. – С. 1491–1495.
27. Алигулиев, Р.М. Исследование влияния специфики межфазного взаимодействия на долговременную прочность и разрушение композиций полиэтилена с бутилкаучуком / Р.М. Алигулиев, А.А. Шибаетова, Д.М. Хитеева, В.Б. Юрханов // Высокомолек. соед. – Серия Б. – 1992. – Т. 34. – № 4. – С. 3–8.
28. Карпова, С.Г. Влияние внешних воздействий на структуру и молекулярную динамику ориентированных сополимеров и смесевых композиций на основе

- полипропилена / С.Г. Карпова, А.А. Попов, Г.Е. Заиков, К. Барабаш, М. Меско // Высокомолек. соед. – Серия А. – 1991. – Т. 33. – № 12. – С. 2585–2594.
29. Абасов, С.А. Исследование прочностных свойств и структуры композиций на основе полипропилена и полиэтилена / С.А. Абасов, Ш.В. Мамедов, В.А. Алекперов, Т.М. Велиев // Физика. – 1995. – Т. 1. – № 1. – С. 50–55.
30. Maiti, S.N., Crystallisation of i-PP/CaCO<sub>3</sub> composites and its correlation with tensile properties / S.N. Maiti, P.K. Mahapatro // Int. J. Polym. Mater. – 1990. – Vol. 3. – P. 205–222.
31. Кербер, М.Л. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология: учебное пособие / М.Л. Кербер, В.М. Виноградов, Г.С. Головкин, Ю.А. Горбаткина, В.К. Крыжановский, А.М. Куперман, И.Д. Симонов-Емильянов, В.И. Халиудин, А.В. Бунаков; под общ. ред. А.А. Берлина. – СПб.: Профессия, 2008. – 560 с.
32. Li Yu., Stein M., Jungnickel V.-J. // Colloid. And Polym. Sci. – 1991. Vol. 8. – P. 772–780.
33. Масюров, В.Ю. Влияние олигомерных каучуков на структуру и свойства ПВХ-композиций / В.Ю. Масюров, В.С. Осипчик, Е.Д. Лебедева, В.С. Глуховский // Пластические массы. – 2005. – № 3. – С. 22–24.
34. Бартенев, Г.М. Физика полимеров / Г.М. Бартенев, С.Я. Френкель. – Ленинград: Химия, 1990. – 432 с.
35. Тхакахов, Р.Б. Исследование молекулярной подвижности в смесях поливинилхлорида с бутадиен-акрилонитрильными эластомерами / Р.Б. Тхакахов, А.Б. Айвазов, Б.Н. Динзбург, Ю.В. Зеленев // Высокомолек. соед. – Т. XXII. – Серия Б. – 1980. – № 11. – С. 843–846.
36. Гуль, Б.Е. Структура и механические свойства полимеров / Б.Е. Гуль, В.Н. Кулезнев – М.: Лабиринт, 1994. – 367 с.
37. De, S.K. Thermoplastic Elastomers from Rubber-Plastic Blends / S.K. De, A.K. Bhowmick. – New York: Ellis Horwood, 1990. – Pp. 102.

38. 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. – Pp. 4337–4344.
39. 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.
40. Петрова, П.Н. Повышение износостойкости композитов на основе политетрафторэтилена путем жидкофазного наполнения / П.Н. Петрова, А.Л. Федоров // Актуальные проблемы гуманитарных и естественных наук. – 2009. – № 5. – С. 48-54.
41. Калмыков, В.В. Полимеры, модифицированные маслами / В.В. Калмыков, О.В. Карманова, С.Н. Лесников, Д.В. Григорьев, О.В. Сорокина // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2007. – Т. 7. – № 4. – С. 615–617.
42. Теряева, Т.Н. Влияние состава и свойств минеральных наполнителей на реологические характеристики композиции / Т.Н. Теряева, О.В. Касьянова // Вестн. КузГТУ. – 2003. – № 1. – С. 60–63.
43. Юрков, Г.Ю. Магнитные свойства композиционных материалов на основе полиэтилена низкого давления и наночастиц железа / Г.Ю. Юрков, И.Д. Кособудский, В.П. Севостьянов // Известия вузов. Химия и химическая технология. – 2000. – Т. 43. – № 2. – С. 54–56.
44. Симонов-Емельянов, И.Д. Принципы создания и переработки полимерных композиционных материалов / И.Д. Симонов-Емельянов // Пластические массы. – 2005. – № 1. – С. 11–15.
45. Артеменко, С.Е. Исследование влияния базальтовых наполнителей на структуру и свойства полиэтилена / С.Е. Артеменко, Ю.А. Кадыкова, И.С. Головня // Известия Волгоградского государственного технического университета. – 2009. – Т. 1. – № 2. – С. 42–45.
46. Рычков, А. А. Электретные свойства политетрафторэтилена с элементсодержащими наноструктурами на поверхности / А.А. Рычков,

- Д.А. Рычков, С.А. Трифонов // Физика диэлектриков: материалы X Международной конференции. С-Пб., 2004. – С. 308–311.
47. Липатов, Ю.С. В сб.: Наполнители полимерных материалов. – М.: МДНТП им. Ф.Э. Дзержинского, 1969. – С. 9–17.
48. Tanaka, T. Dielectric nanocomposites with insulating properties / T. Tanaka // IEEE Trans. Diel. Electr. Insul. – 2005. – V. 12. – № 5. – P. 914–928.
49. Воюцкий, С.С. Аутогезия и адгезия высокополимеров / С.С. Воюцкий. – М.: Ростехиздат, 1960. – 244 с.
50. Завьялова, Н.Б. Исследование влияния природы наполнителей на прочностные свойства гетерофазных полимерных составов / Н.Б. Завьялова, В.Ф. Строганов, И.В. Строганов, А.С. Ахметшин // Известия Казанского государственного архитектурно-строительного университета. – 2007. – Т. 7. – № 1. – С. 63–66.
51. Русанова, С.Н. Влияние кремнийорганических модификаторов на структурные характеристики и эксплуатационные свойства полимеров. / С.Н. Русанова, С.Ю. Софьина, О.В. Стоянов // Вестник Казанского технологического университета. – 2008. – № 5. – С. 85–89.
52. Miltner, H.E. The effect of nano-sized filler particles on the crystalline-amorphous interphase and thermal properties in polyester nanocomposites / H.E. Miltner, N. Watzeels, N.-A. Gotzen, G. Van Assche, H. Rahier, B. Van Mele, A.-L. Goffin, E. Duquesne, S. Benali, P. Dubois, B. Ruelle, S. Peeterbroeck, B. Goderis // Polymer. – 2012. – V. 53. – № 7. – Pp. 1494–1506.
53. Mortezaei, M. The role of interfacial interactions on the glass-transition and viscoelastic properties of silica/polystyrene nanocomposite / M. Mortezaei, M.H.N. Famili, M. Kokabi // Composites Science and Technology. – 2011. – V. 71. – № 8. – Pp. 1039–1045.
54. Липатов, Ю.С. Физико-химические основы наполнения полимеров / Ю.С. Липатов. – М.: Химия, 1991. – 245 с.
55. 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.
56. 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.
57. Титорский, И.А. Межфазные явления в полимерных композитах / И.А. Титорский, М.Д. Скловский. – М.: ЦНИИТЭ нефтехим, 1994. – 100 с.
58. 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.
59. 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.
60. Кац, Г.С. Наполнители для полимерных композиционных материалов / под ред. Г.С. Каца и Д.В. Милевски. – М.: Химия, 1981. – 708 с.
61. 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.
62. Карманова, О.В. Особенности формирования структуры вулканизатов / О.В. Карманова, В.В. Калмыков // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2006. – Т. 8. – № 2. – С. 112–116.
63. Калашников, И.В. Синтез композиционных материалов с наполнителями различного вида для применения в узлах трения / И.Е. Калашников,

- Т.А. Чернышова, Л.К. Болотова // Перспективные материалы. – 2011. – № 13. – С. 519–528.
64. Адаменко, Н.А. Термомеханические свойства высоконаполненных металлофторопластовых композитов / Н. А. Адаменко, А. В. Казуров, А.Х. Фам // Известия Волгоградского государственного технического университета. – 2007. – № 5. – С. 49–51.
65. Завьялова, Н.Б. Исследование влияния природы наполнителей на прочностные свойства гетерофазных полимерных составов / Н.Б. Завьялова, В.Ф. Строганов, И.В. Строганов, А.С. Ахметшин // Известия Казанского государственного архитектурно-строительного университета. – 2007. – Т. 7. – № 1. – С. 63–66.
66. Бондаренко, И.К. Электрофизические свойства конденсаторной бумаги, пропитанной различными компонентами / И.К. Бондаренко, М.М. Коршак, И.А. Грибова, А.П. Краснов, Б.С. Беликов // Электротехника. – 1988. – № 4. – С. 47–51.
67. Горяиновский, Е.В. Электромеханические свойства композиций, наполненных органическими покрытиями / Е.В. Горяиновский, Н.Н. Круглицкий // Механика композиционных материалов. – 1998. – С. 55–58.
68. Труфакина, Л.М. Влияние волокнистых и жестких наполнителей на реологические и поверхностные свойства полимерных композиций / Л.М. Труфакина // Известия Томского политехнического университета. – 2006. – Т. 309. – № 5. – С. 100–103.
69. 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.
70. Рычков, А.А. Электретные свойства политетрафторэтилена с элементсодержащими наноструктурами на поверхности / А.А. Рычков, Д.А. Рычков, С.А. Трифонов // Физика диэлектриков: материалы X Международной конференции. – СПб, 2004. – С. 308–311.

71. Рычков, А.А. Новые электреты на основе полимеров с модифицированной поверхностью и волоконитов / А.А. Рычков, Д.А. Рычков, А.Е. Кузнецов, Ю.С. Геращенко, Н.О. Кожевникова, О.В. Кужельная // Известия Российского государственного педагогического университета им. А.И. Герцена. – 2005. – Т. 5. – № 13. – С. 204–219.
72. Колесникова, И.В. Применение битумсодержащих пород в качестве наполнителей в композициях ПВХ строительных материалов / И. В. Колесникова, Л.А. Абдрахманова, Р.К. Низамов, В.Г. Хозин // Рациональные энергосберегающие конструкции, здания и сооружения в строительстве и коммунальном хозяйстве: материалы международной конференции. – Белгород, 2002. – Ч. 2. – С. 114–120.
73. Колесникова, И.В. Модификация ПВХ-композиций битумсодержащими породами / И.В. Колесникова, Р.К. Низамов, Л.А. Абдрахманова, В.Г. Хозин // Композиционные строительные материалы. Теория и практика: материалы международной НТК. – Пенза, 2003. – С. 93–95.
74. Колесникова, И.В. ПВХ-материалы с использованием битумсодержащих модификаторов / И.В. Колесникова, Л.А. Абдрахманова, Р.К. Низамов, В.Г. Хозин // Актуальные проблемы современного строительства: материалы XXXII Всероссийской НТК. – Пенза, 2003. – С. 21.
75. Колесникова, И.В. Особенности модификации ПВХ-композиций битумсодержащими минеральными наполнителями / И.В. Колесникова, Л.А. Абдрахманова // Полимеры в строительстве: сб. научных трудов Вторых Воскресенских чтений. – Казань, 2004. – С. 96–98.
76. Нильсен, Л. Механические свойства полимеров и полимерных композиций / Л. Нильсен / пер. с англ. П.Г. Бабаевского. – М.: Химия, 1978. – 312 с.
77. Ребиндер, П.А. Физико-химическая механика дисперсных структур / П.А. Ребиндер. – М.: Наука, 1966. – 400 с.
78. 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.
79. 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.
80. 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.
81. Ярышева, Л.М. Полимерные смеси на основе крейзованных полимеров (обзор) / Л.М. Ярышева, А.Л. Волынский, П.Ф. Бакеев // Высокомолек. соед. – Серия А. – 1997. – Т. 39. – № 1. – С. 41–42.
82. Feng, J. Double positive temperature coefficient effects of carbon black-filled polymer blends containing two semicrystalline polymers / J. Feng, C.M. Chan. – Polymer. – 2000. – V. 41. – № 12. – Pp. 4559–4565.
83. Rothon, R.N. Particulate-Filled Polymer Composites. 2nd edition / Rothon, R. N. – Knovel: Rapra Technology Limited, 2008. – 560 p.
84. Wu, G. Carbon black-loading induced phase fluctuations in PVDF/PMMA miscible blends: dynamic percolation measurements / G. Wu, T. Miura, S. Asai, M. Sumita // Polymer. – 2001. – V. 42. – № 7. – Pp. 3271–3279.
85. Zeid, M.M.A. Radiation effect on properties of carbon black filled NBR/EPDM rubber blends / M.M.A. Zeid // European Polymer Journal. – 2007. – V. 43. – № 10. – Pp. 4415–4422.
86. Ro, C. Carbon black effect on the microstructure of incompatible polymer blends del / C. Ro, M.C. Ojeda, J.L. Acosta // European Polymer Journal. – 2000. – V. 36. – № 8. – Pp. 1687–1695.
87. Tang H. Electrical and dynamic mechanical behavior of carbon black filled polymer composites / H. Tang, X. Chen, Y. Luo // European Polymer Journal. – 1996. – V. 32. – № 8. – Pp. 963–966.
88. Yui, H. Morphology and electrical conductivity of injection-molded polypropylene/carbon black composites with addition of high-density polyethylene /



- H. Yui, G. Wu, H. Sano, M. Sumita, K. Kino // *Polymer*. – 2006. – V. 47. – № 10. – Pp. 3599–3608.
89. Acosta, J.L. Extrinsic conducting and superconducting polymer systems - ii: effect of copper and carbon black on the compatibility and the morphology of PVDF/PS blends / J.L. Acosta, C. Del Rio // *European Polymer Journal*. – 1995. – V. 31. – № 6. – Pp. 581–587.
90. Appel, A.-K. Polyurethane nanocomposites prepared from solvent-free stable dispersions of functionalized graphene nanosheets in polyols / A.-K. Appel, R. Thomann, R. Mülhaupt // *Polymer*. – 2012. – V. 53. – № 22. – Pp. 4931–4939.
91. Wu, T.M. Crystallization and thermoelectric behavior of conductive-filler-filled poly(-caprolactone)/poly(vinyl butyral)/montmorillonite nanocomposites / T.M. Wu, J.C. Cheng, M.C. // *Yan Polymer*. – 2003. – V. 44. – № 8. – Pp. 2553–2562.
92. As'habi, L. Structural analysis of multicomponent nanoclay-containing polymer blends through simple model systems / L. As'habi, S.H. Jafari, B. Baghaei, H.A. Khonakdar, P. Pötschke, F. Böhme // *Polymer*. – 2008. – V. 49. – № 8. – Pp. 2119–2126.
93. Патент № 2476460. Российская Федерация. Полимерная композиция / Тхакахов Э.Р., Тхакахов Р.Б., Кумыков Т.С., Карамурзов Б.С.; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВПО КБГУ им. Х.М. Бербекова (RU). – №2011117067/05(010009), заявл. 24.02.2011; – опубл. 27.02.2013.
94. Патент № 2476458. Российская Федерация. Полимерная композиция / Тхакахов Э.Р., Тхакахов Р.Б., Губжев Т.А., Каширгов А.А., Карамурзов Б.С.; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВПО КБГУ им. Х.М. Бербекова (RU). – №2011118636/05(027560), заявл. 10.05.2011; – опубл. 27.02.2013.
95. Волынский, А.Л. Визуализация структурных перестроек ориентированных аморфных полимеров при отжиге / А.Л. Волынский, Т.Е. Гроховская, О.В. Лебедева, Н.Ф. Бакеев // *Высокомолек. соед.– Серия А*. – 2006. – Т. 48. – № 5. – С. 834-847.

96. Волынский, А. Л., Визуализация структурных перестроек при отжиге изотактического полипропилена, подвергнутого крейзингу в жидкой среде / А.Л. Волынский, Т.Е. Гроховская, А.И. Кулебякина, А.В. Большакова, Н.Ф. Бакеев // *Высокомолек. соед.* – Серия А. – 2009. – Т. 51. – № 4. – С. 598–609.
97. Шадрин, В.В. Восстановление механических свойств резин в результате термостатирования / В.В. Шадрин // *Высокомолек. соед.* – Серия Б. – 2005. – Т. 47. – № 7. – С. 1237–1240.
98. Фрейндлих, Г. Тиксотропия / Г. Фрейндлих. ГОНТИ, М.–Л., 1939. – 48 с.
99. Jonas, M. M. Synchrotron X-ray scattering studies of crystallization of poly(ether-ether-ketone) from the glass and structural changes during subsequent heating-cooling processes / M. M. Jonas, T. P. Russell, D. Y. Yoon // *Macromolecules.* – 1995. – V. 28. – P. 8491–8503.
100. Marand, H. On the observation of a new morphology in poly(arylene ether ether ketone). A further examination of the doubleendothermic behavior of poly(arylene ether ether ketone) / H. Marand, A. Prasad // *Macromolecules.* – 1992. – V. 25. – P. 1731–1736.
101. Pellerin, C. Effect of thermal history on the molecular orientation in polystyrene/poly(vinyl methyl ether) blends / C. Pellerin, R.E. Prud'homme, M. Pezolet // *Polymer.* – 2003. – V. 44. – № 11. – P. 3291–3297.
102. Calleja, R. Díz Influence of the thermal history on dielectric properties of poly(vinyl chloride) / R. Díz Calleja, J. L. Gomez Ribelles // *Polymer Engineering & Science.* – 1982. – V. 22. – P. 845–848.
103. Чалых, А.Е. Взаимодиффузия в системе полистирол – поливинилметилловый эфир / А.Е. Чалых, У.В. Никулова // *Высокомолек. соед.* – 2011. – Т. 53. – № 9. – С. 1564–1573.
104. Reding, F.P. Glass transition and melting point of polyvinylchloride / F.P. Reding, E.R. Walter, F.J. Welch // *J. Polimer Sci.* – 1962. – V. 56. – P. 225-231.

105. Вундерлих, В. Физика макромолекул. Плавление кристаллов / В. Вундерлих. – М.: Мир, 1984. – Т. 3. – 484 с.
106. Colombini, D. Effects of thermal treatments on the viscoelastic behavior of the interphase relaxation in a compatibilized thermoset/thermoplastic blend / D. Colombini, G. Merle, J.J. Martinez-Vega, E. Girard-Reydet, J.P. Pascault, J.F. Gerard // *Polymer*. – 1998. – V. 40. – № 4. – P. 935–943.
107. Illers, K.-N. Einfluss der thermischen vorgeschichte auf die eigenschaften von polyvinilchlorid / K.-N. Illers // *Macromol. Chem.* – Bd. I. – 1969. – z. 127.
108. Арьев, А.М. Влияние толщины полиэтиленовых пленок на процессы структурообразования при отжиге / А.М. Арьев // *Пластические массы*. – 1992. – № 2. – С. 52–53.
109. Коновалова, Т. В. Влияние природы каучука на свойства динамических термоэластопластов / Т.В. Коновалова, В.Д. Юловская, О.А. Серенко // *Вестник МИТХТ*. – 2010. – Т. 5. – № 3. – С. 97–101.
110. Арьев, А.М. Основное уравнение отжига кристаллических полимеров / А.М. Арьев // *Пластические массы*. – 1992. – № 3. – С. 19–20.
111. Арьев, А.М. В сб.: Физико-химические свойства и синтез высокомолекулярных соединений. – Киев: Наукова думка, 1976. – 117 с.
112. Карданов Х.К. Исследование влияния термической предыстории на молекулярную подвижность полимеров разных классов: дис. ... канд. хим. наук: 01.04.07 / Карданов Хасан Касымович. – Нальчик, 1975. – 158 с.
113. Гуль, В.Е. Влияние надмолекулярных структур на прочность полипропилена / В.Е. Гуль, В.В. Коврига, А.М. Вассерман // *ДАН СССР*. – 1962. – Т. 146. – № 3. – С. 656–658.
114. Денисова, Ю.И. Термическое фракционирование сополимеров винилацетат-виниловый спирт / Ю.И. Денисова, Г.А. Шандрюк, Л.Б. Кренцель, И.В. Благодатских, А.С. Перегудов, А.Д. Литманович, Я.В. Кудрявцев // *Высокомолек. соед.* – 2013. – Т. 55. – № 6. – С. 661.

115. Neway, B. Effect of thermal history on free volume and transport properties of high molar mass polyethylene / M.S. Hedenqvist, U.W. Gedde // *Polymer*. – 2003. – V. 44. – № 14. – P. 4003–4009.
116. Злотников, И.И. Исследование эффекта повышения механической прочности полимерных материалов при низкотемпературной обработке / И.И. Злотников, В.В. Лисовский, Е.Ф. Кудина // *Пластические массы*. – 1996. – № 5. – С. 13-15.
117. Кестельман, В.Н. Физические методы модификации полимерных материалов / В.Н. Кестельман – М.: Химия, 1980. – 222 с.
118. Капранов, П.Н. Способ обработки изделий из пластмасс. Авторское свидетельство 191101 (СССР) Бюллет. изобр. № 3. 1967.
119. Михайлин, Ю.А. Термоустойчивость пластиков конструкционного назначения / Ю.А. Михайлин, Л.П. Кабец, В.М. Василевский / под ред. Е.Б. Тростянской. – М.: Химия, 1980. – 239 с.
120. Макушкин, А.П. Влияние низких температур на механические свойства и структуру поликарбоната / А.П. Макушкин, М.П. Щебенко, А.И. Гришова, М.Е. Савина, А.Б. Пружинер, И.М. Абрамова // *Пластические массы*. – 1974. – № 1. – С. 48–49.
121. Злотников, И.И. Влияние низкотемпературной обработки на свойства и структуру полимеров / И.И. Злотников, В.А. Струк, В.В. Лисовский // *Известия АН БССР. Серия физико-технических наук*. – 1984. – №3. – С. 34–37.
122. Таблицы физических величин: справочник / под ред. И.К. Кикоина. – М.: Атомиздат, 1976. – 1008 с.
123. Кабанов, В.А. Энциклопедия полимеров / В.А. Кабанов, М.С. Акутин. – М.: Советская энциклопедия, 1977. – № 3. – С. 1150.
124. Николаев, А.Ф. Синтетические полимеры и пластические массы на их основе / А.Ф. Николаев. – М. – Л.: Химия, 1966. – 768 с.
125. Гольдман, К. Этилен. Физико-химические свойства / К. Гольдман, Дж. Дипен, М. де Зееув; пер. с англ. / под ред. С.А. Миллера. – М.: Мир, 1977. – 167 с.

126. Справочник по пластическим массам / под ред. В.М. Катаева, В.А. Попова, Б.И. Сажина. – М.: Химия, 1975. – 448 с.
127. Захаров, Н.Д. В кн.: Новые типы каучуков и области их практического использования. – Ярославль: ЦБТИ, 1962. – С. 72.
128. Куперман, Ф.Е. Бутадиеновые каучуки: в кн.: Справочник резинщика. Материалы резинового производства / Ф.Е. Куперман; составители Ф.И. Яшунская, И.В. Бородина, Г.Э. Бетц. – М.: Химия, 1971. – С. 41.
129. Ривин, Э.М. Синтетические каучуки общего назначения / Э.М. Ривин, О.В. Литвин, А.Г. Страж. – М., 1971. – 100 с.
130. Моностырская, М.С. Технология полимерных пленочных материалов и искусственных кож / М.С. Моностырская, Т.П. Швецова. – М.: Легкая индустрия, 1974. – 424 с.
131. Тейтельбаум, Б.Я. Термомеханический анализ полимеров / Б.Я. Тейтельбаум. – М.: Наука. – 1979. – 236 с.
132. Deporter, J.K. The effects of thermal history on the properties of semicrystalline thermoplastic composites: a review of experimental and numerical investigations / J.K. Deporter, D.G. Baird, G.L. Wilkes // Polymer Reviews. – 1993. – V. 33. – № 1. – P.1 –79.
133. Sanandaji, N. Unusual crystals of poly( $\epsilon$ -caprolactone) by unusual crystallisation: the effects of rapid cooling and fast solvent loss on the morphology, crystal structure and melting / N. Sanandaji, L. Ovaskainen, G.M. Klein, S.V. Roth, U.W. Gedde // Polymer (United Kingdom) 2013.
134. Wirawan, R. The effects of thermal history on tensile properties of poly(vinyl chloride) and its composite with sugarcane bagasse / R. Wirawan, S.M. Sapuan, R. Yunus, K. Abdan / Journal of Thermoplastic Composite Materials. – 2011.
135. Миронов, В.Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии: учебное пособие для студентов старших курсов высших учебных заведений / В.Л. Миронов. – Нижний Новгород, 2004. – 114 с.
136. Бараш, С. Силы Ван-дер-Ваальса / С. Бараш. – М.: Наука, 1988. – 344 с.

137. Saint Jean, M. Van der Waals and capacitive forces in atomic force microscopies / M. Saint Jean, S. Hudlet, C. Guthmann, J. Berger // *J. Appl. Phys.* – 1999. – V. 86. – P. 5245–5248.
138. Сутягин, В.М. Физико-химические методы исследования полимеров: учебное пособие / В.М. Сутягин, А.А. Ляпков. – Томск: ИТПУ, 2008. – 130 с.
139. Тарутина, Л.И. Спектральный анализ полимеров / Л.И. Тарутина, Ф.О. Позднякова. – Л.: Химия, 1986. – 534 с.
140. Смит, А.А. Прикладная ИК-спектроскопия / А.А. Смит. – М.: Мир, 1982. – 328 с.
141. Аверко-Антонович, И.Ю. Методы исследования структуры и свойств полимеров: учебное пособие / И.Ю. Аверко-Антонович, Р.Т. Бикмуллин. – Казань: КГТУ, 2002. – 604 с.
142. Пугачевич, П.П. Поверхностные явления в полимерах / П.П. Пугачевич, Э.М. Бегляров, И.А. Лавыгин. – М.: Химия, 1982. – 200 с.
143. Zisman, W. A. Relation of the Equilibrium Contact Angle to Liquid and Solid Constitution / W. A. Zisman // *In Contact angle, wettability, and adhesion. Advances in chemistry series.* – Washington, № 43, 1964. P. 1-51.
144. Дохов, М.П. Расчет межфазной энергии некоторых органических соединений на границе раздела монокристалл – расплав / М.П. Дохов // *Журнал физической химии.* – 1981. – Т. 55. – № 5. – С. 1324–1327.
145. Озов Х.Х. Изменение некоторых поверхностных характеристик со временем на границах полимер – жидкость и полимер – воздух / Х.Х. Озов, Е.А. Калашникова, М.Р. Хуранова, Р.Б. Тхакахов // *Вестник КБГУ. Серия «Физические науки».* – Выпуск 9. – 2004. – С. 20–21.
146. Ферри, Дж. Вязкоупругие свойства полимеров / Дж. Ферри. – М.: Инлит, 1963. – 375 с.
147. Айвазов, А.Б. Изучение релаксационных явлений в полимерных композициях: дис. ... канд. физ.-мат. наук / Айвазов Александр Борисович. – М., 1970. – 148 с.

148. Тхакахов, Р.Б. Морфология, процессы релаксации и разрушения смесей полимеров разных классов: дис. ... д-ра физ.-мат. наук: 02.00.06 / Тхакахов Руслан Баширович. – Нальчик, 2013. – 327 с.
149. Maxwell, V. An investigation of the dynamic mechanical properties of polymethyl methacrylate / V. Maxwell // J. Polymer. Sci. – 1956. – V. 20 – № 96. – P. 551–566.
150. Horio, M. Forced vibration of reed as a method of determining viscoelasticity / M. Horio, S. Onogi // J. of Applied Physics. – 1951. – V. 7. – N. 7. – P. 977–981.
151. Зеленев, Ю.В. Определение динамических характеристик полимеров резонансным методом / Ю.В. Зеленев, Г.М. Бартенев, Г.К. Демишев // Зав. Лаборатория. – 1963. – № 7. – С. 868–872.
152. Сидорович, А.В. Определение динамических механических характеристик материалов методом возбуждения колебаний изгиба в тонкой пластинке, зажатой одним концом / А.В. Сидорович, Е.В. Кувшинский // ЖТФ. – 1958. – Т. 28. – Вып. 8. – С. 1759–1767.
153. Тейтельбаум, Б.Я. Передовой научно-технический и производственный опыт. Приборы для исследования физико-механических свойств и структуры материалов. – 2-е изд., испр. и доп. / Б.Я. Тейтельбаум. – М.: Наука, 1961. – 190 с.
154. Ошхунов, М.М. Об одной модификации метода наименьших квадратов / М.М. Ошхунов // Вестник КБГУ. Сер. «Физико-математические науки». – 1995. – Т. 1. – С. 18–20.
155. Баженов, С.Л. Механические свойства однородно деформирующегося термопластичного полимера, наполненного частицами эластомера / С.Л. Баженов, Т.Е. Гроховская, Д.Г. Носова, В.А. Авинкин, О.А. Серенко // Высокомолек. соед. – Серия А. – 2002. – Т. 4. – № 11. – С. 1999–2007.
156. Шварц, А.Г. Совмещение каучуков с пластиками и синтетическими смолами / А.Г. Шварц, Б.Н. Динзбург. – М.: Химия, 1972. – 230 с.
157. Тхакахов, Р.Б. Термическая предыстория, структура и деформационно-прочностные характеристики композиций на основе полярных полимеров / Р.Б.

- Тхакахов, Е.М. Жазаева, Л.М. Гукепшева, Э.Р. Тхакахов, Б.С. Карамурзов // Пластические массы. – 2006. – № 8. – С. 23–26.
158. 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 конференции. – Нальчик, 2007. – С. 72–75.
159. Бартенев, Г.М. Взаимосвязь процессов разрушения и релаксации в смесях пластмасс с эластомерами / Г.М. Бартенев, А.К. Микитаев, Р.Б. Тхакахов // ДАН СССР. – Т. 2. – 82. – № 6. – 1985. – С. 1406–1410.
160. 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. 113–114.
161. 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: материалы III Санкт-Петербургской конференции. – СПб., 2007. – С. 247.
162. Ляхович, А.М. Взаимосвязь поверхностной структуры и свойств пленок, полученных из гептана под действием плазмы тлеющего разряда / А.М. Ляхович, А.М. Дорфман, В.И. Повстугар // Известия РАН. Серия физическая. – 2002. – Т. 66. – № 7. – С. 1054–1059.
163. Тхакахов, Р.Б. Физика полимеров: учебное пособие / Р.Б. Тхакахов, Б.С. Карамурзов, Х.Х. Озов, Е.М. Жазаева. – Нальчик, 2009. – 122 с.
164. Жазаева, Е.М. Влияние наноструктур на макроскопические свойства сложных полимерных композиций / Е.М. Жазаева, Л.М. Гукепшева, Э.Р. Тхакахов, Р.Б. Тхакахов // Новые полимерные композиционные материалы:



- материалы II-й Всероссийской научно-практической конференции. Нальчик, 2005. – С.275–277.
165. Бартенев, Г.М. Физика и механика полимеров / Г.М. Бартенев, Ю.В. Зеленев. – М.: Высшая школа, 1983. – 391 с.
166. Жазаева, Е.М. Влияние термической предыстории и концентрации компонентов на структуру поверхности и деформационно-прочностные характеристики полимерных композиций ПВХ+СКН-40 / Е.М. Жазаева // Перспектива-2006: материалы Всероссийской научной конференции студентов и молодых ученых. Том III. – Нальчик, 2006. – С. 242–245.
167. Жазаева, Е.М. Влияние термической предыстории на деформационно-прочностные характеристики ПВХ+СКН-40 / Е.М. Жазаева, М. Тимурзиев, Р.Б. Тхакахов, Б.С. Карамурзов // Проблемы теоретической и экспериментальной химии: тезисы докладов XVI Российской молодежной научной конференции, посвящённой 85-летию со дня рождения профессора В.П. Кочергина. – Екатеринбург, 2006. – С. 256–257.
168. Жазаева, Е.М. Термическая предыстория и диффузионный слой в сложных полимер-полимерных системах / Е.М. Жазаева, Р.Б. Тхакахов, Б.С. Карамурзов // Теплофизические свойства веществ (Навстречу LAM 13: жидкие металлы и сплавы, наносистемы): материалы II Международного семинара. – Нальчик, 2006. – С. 48–51.
169. Тхакахов, Р.Б. Влияние термообработки на прочностные свойства систем эластомер – жесткоцепной полимер / Р.Б. Тхакахов, Е.М. Жазаева, Л.М. Гукешева, Б.С. Карамурзов, Э.Р. Тхакахов // Композиционные материалы в промышленности: материалы 26-й международной конференции. – Ялта, 2006. – С. 227–229.
170. Тхакахов, Р.Б. Роль термической предыстории в формировании прочностных свойств смесей полярных полимеров / Р.Б. Тхакахов, Л.М. Гукешева, Х.Х. Озов, Е.М. Жазаева // Вестник КБГУ. Серия «Физические науки». – 2005. – Вып. 10. – С. 43.

171. 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 научной конференции. – М., 2005. – С. 87.
172. Жазаева, Е.М. Прочность и толщина переходного слоя в смесях с различной эффективной гибкостью макромолекул / Е.М. Жазаева, М.Ю. Хоконова // Перспектива-2007: материалы международного конгресса студентов, аспирантов и молодых ученых. – Нальчик, 2007. – Т. 2. – С. 131–133.
173. Бартнев, Г.М. Курс физики полимеров / Г.М. Бартнев, Ю.В. Зелнев // М.: Химия, 1976. – 320 с.
174. Бартнев, Г.М. Релаксационные свойства полимеров / Г.М. Бартнев, А.Г. Бартнева // М.: Химия, 1992. – С. 383.
175. Бойер, Р. Переходы и релаксационные явления в полимерах / Р. Бойер. – М.: Мир, 1968. – 383 с.
176. Зелнев, Ю.В. Модификация каучуков твердыми полимерами / Ю.В. Зелнев, А.Г. Шварц, В.С. Турина, А.В. Никифорова, В.Я. Живаев, А.Б. Айвазов // Каучук и резина. – 1970. – № 5. – С. 17–19.
177. Айвазов, А.Б. Динамические механические свойства многокомпонентных полимерных систем / А.Б. Айвазов, В.Я. Живаев, А.В. Никифорова, Ю.В. Зелнев, В.С. Тюркина, А.Г. Шварц // Механика полимеров. – 1970. – № 1. – С. 10–14.
178. Айвазов, А.В. Исследование совместимости поливинилхлорида с бутадиен-акрилонитрильными каучуками / А.В. Айвазов, Х.Г. Миндиаров, Ю.В. Зелнев, Ю.Г. Оганесов, В.Г. Раевский // Высокомолек. соед. – 1970. – Т. 126. – № 1. – С. 10–14.
179. Кулезнев, В.Н. Влияние двухфазной структуры на анизотропию механических свойств смесей полимеров / В.Н. Кулезнев, Ю.В. Евреинов, В.Л. Клыкова, М.Н. Шапошникова // Коллоидн. журн. – 1973. – Т. 35. – № 2. – С. 281–285.

180. Clampitt, H. Differential thermal analysis of the cocrystal peak in linear-high pressure polyethylene blends / H. Clampitt // *J. Polymer Sci.* – 1965. – V.3. – № 2. – P. 671–679.
181. Clampitt, H. The differential thermal analysis cocrystal peak in linear-high pressure polyethylene blends / H. Clampitt // *ACS Polymer Prepr.* – 1964. – V.5. – № 2. – P. 354–362.
182. Бартнев, Г.М. О механизмах релаксационных процессов в полимерах разных классов / Г.М. Бартнев, Ю.В. Зеленов // *Высокомолек. соед.* – 1972. – Т.14 А. – № 5. – С. 998–1009.
183. Зеленов, Ю.В. Релаксационные явления в полимерах: дис.... док. физ.-мат. наук / Зеленов Юрий Владимирович. – М., 1964. – 387 с.
184. Жазаева, Е.М. Поверхностные энергетические и прочностные характеристики термообработанных композитов на основе бутадиен-акрилонитрильного эластомера, модифицированного сажей / Р.Б. Тхакахов, Е.М. Жазаева, А.Г. Пшихачев, Я.Ф.М. Аль-Хаулани // *Современные проблемы науки о полимерах: материалы VII Санкт-Петербургской конференции.* – СПб., 2011. – С. 46.
185. Жазаева, Е.М. Наноразмерные частицы сажи и алюминия в полимерных композициях / Е.М. Жазаева, А.Г. Пшихачев, М.Р. Докшукина, З.А. Хамукова, Э.Р. Тхакахов // *Наука и устойчивое развитие: сборник материалов IV Всероссийской научной конференции молодых ученых.* – Нальчик, 2010. – С. 194–196.
186. Липатов, Ю.С. Физическая химия наполненных полимеров / Ю.С. Липатов – М.: Химия, 1977. – 304 с.
187. Жазаева, Е.М. Термическая обработка саженасыщенных композитов на основе СКН-26 / Е.М. Жазаева, А.Г. Пшихачев, Р.Б. Тхакахов // *Современные проблемы науки о полимерах: материалы VII-й Санкт-Петербургской конференции.* – СПб., 2011. – С. 80.

188. Шевченко, В.Г. Основы физики полимерных композиционных материалов: учебное пособие для студентов по специальности «композиционные наноматериалы» / В.Г. Шевченко. – М., 2010. – 98 с.
189. Шадрин, В.В. Экспериментальное исследование тиксотропных свойств наполненных полимеров / В.В. Шадрин // 13-я Зимняя школа по механике сплошных сред: тезисы докладов. – Пермь, 2003. – С. 318.
190. Чалых, А.Е. Диаграммы фазового состояния полимерных систем / А.Е. Чалых, В.К. Герасимов, Ю.М. Михайлов. – М.: Янус-К, 1998. – 214 с.
191. Тхакахов, Р.Б. Структура и деформационно-прочностные свойства смесей СКД-35 с ПЭВД 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.
192. 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. Серия «Физические науки». – Нальчик, 2009. – Выпуск 12. – С. 60–61.
193. 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.
194. Татурина Л.И. Спектральный анализ полимеров / Л.И. Татурина, Ф.О. Позднякова. – Л.: Химия, 1986. – 248 с.
195. Рабек, Я. Экспериментальные методы в химии полимеров: в 2 частях / пер. с англ. Я.С. Выгодского / под ред. В.В. Коршака / Я. Рабек. – М.: Мир, 1983. – ч. 2. – 480 с.
196. 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.

197. Термический анализ полимеров: методические указания к лабораторным работам / Казан. гос. технол. ун-т; сост.: А.М. Кочнев и др. Казань, 2007. – 37 с.
198. Жазаева, Е.М. Роль термической предыстории в формировании структуры, поверхностных свойств и прочности полимерных систем на основе СКД-35 и ПЭВД / Е.М. Жазаева, Р.Б. Тхакахов, Х.Х. Озов, А.Г. Пшихачев, З.И. Дударов, З.М. Думаева // Новые полимерные композиционные материалы: материалы V Международной научно-практической конференции. – Нальчик, 2009. – С. 77–80.
199. Зеленев Ю.В. Исследование механических свойств композиций каучуков / Ю.В. Зеленев, А.В. Никифорова // Высокомолек. соед. – 1969. – Т. 11. – № 2. – С. 138–141.
200. 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. – М., 2013. – № 9. – С. 54–57.
201. 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.
202. 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.
203. Богданова, Ю.Г. Адгезия и ее роль в обеспечении прочности полимерных композитов: учебное пособие / Ю.Г. Богданова. – М.: МГУ им. М.В. Ломоносова, 2010. – 68 с.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает глубокую признательность профессору, д.ф-м.н. Тхакахову Руслану Башировичу, к.х.н. Гукепшевой Ларисе Мухамедовне за неоценимую помощь в работе над диссертацией; профессору д.ф-м.н. Ошхунову Муаеду Музафаровичу за плодотворное сотрудничество; профессору, д.х.н. Хашировой Светлане Юрьевне, докторанту, к.х.н. Жанситову Азамату Аслановичу и к.т.н. Кучменовой Леане Хасановне за проведение ДСК-исследований и обсуждение результатов; доценту, к.х.н. Адамоковой Марине Нургалиевне за проведение рентгеноструктурного анализа и ИКС, а также Пшихачеву Анзору Галиевичу, Дударову Залиму Исламовичу, Каширгову Аскеру Арсеновичу, Аль Хауляни Ясеру Файсал Мухамеду за помощь в изготовлении объектов исследования и в проведении экспериментов.

И конечно же искренне благодарю всех родных и близких, особенно, маму Жазаеву Фатимат Магомедовну и бабушку Вяльцеву Веру Ивановну за любовь и постоянную поддержку.