

На правах рукописи

**Филиппов Павел Владимирович**

**МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПОЛИЭТИЛЕНА ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ  
ДОБАВКАМИ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ**

05.17.08 - Процессы и аппараты химических технологий

05.17.11 - Технология силикатных и тугоплавких  
неметаллических материалов

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Томск 2003 г.

Работа выполнена в лаборатории "Полимер" ГНУ "НИИ высоких напряжений при Томском политехническом университете".

Научные руководители:

доктор физико-математических наук,  
профессор

Ильин А.П.

доктор технических наук, профессор,  
заслуженный деятель науки и техники РФ

Ушаков В.Я.

Официальные оппоненты:

доктор технических наук, профессор

Волокитин Г.Г.

доктор технических наук, профессор

Плетнев П.М.

Ведущая организация:

ЗАО "Пластполимер-Томск"

Защита состоится «\_\_» мая 2003 г. в 14<sup>00</sup> часов на заседании диссертационного совета Д 212.269.08 при Томском политехническом университете по адресу: 634034 г. Томск, пр.Ленина, 30, корп. 2, ауд. 117.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке Томского политехнического университета.

Автореферат разослан \_\_\_\_\_ 2003 г.

Ученый секретарь  
диссертационного Совета,  
кандидат технических наук, доцент

Петровская Т.С.

**Актуальность темы** обусловлена разработкой технологических методов получения материалов с заданными свойствами. Для крупнотоннажных полимеров, таких как ПЭВД, свойства могут быть изменены путем их модифицирования с целью получения функциональных композиционных материалов.

Одной из причин быстрого разрушения изделий и конструкций из ПЭВД является растрескивание под действием механических напряжений. Повысить стойкость к растрескиванию, возможно, введением в полимер порошкообразных веществ, например аэросила, мела, талька. Широкому использованию данного способа препятствует отсутствие эффективных модификаторов, которые бы при малом содержании существенно повышали стойкость к растрескиванию и не ухудшали другие характеристики полимера. С точки зрения экономической и технологической целесообразности внедрения новых модификаторов полимеров является проблема возможности получения и переработки композиционных материалов посредством оборудования и приемов применяемых для изготовления товарной продукции в промышленности.

Ранее сотрудниками лаборатории «Полимер» было показано, что образцы полиэтилена высокого давления (ПЭВД), модифицированного электровзрывными ультрадисперсными порошками (УДП)  $Al_2O_3$ , AlN и Al, обладают повышенной стойкостью к растрескиванию, максимально в 10-15 раз. Следует отметить, что значительное увеличение стойкости к растрескиванию достигалось при относительно высоких степенях наполнения (3% мас), при которых происходило снижение физико-механических характеристик. В данной работе образцы композитов приготавливались по квазиизотермическому (КИТ) методу. КИТ метод близок к технологии изготовления крупногабаритных монолитных изделий (КГМИ), разработанной в лаборатории «Полимер» и основанной на плавлении гранул в печи-форме, длительной выдержки расплава при вакуумировании и медленном охлаждении без каких либо внешних воздействий. По данной технологии получают КГМИ и бесшовные конструкции из полиолефинов (в основном ПЭВД), масса которых может достигать 2000 кг.

На основе этих предварительных исследований и литературных данных в качестве модификаторов ПЭВД были выбраны ультрадисперсные порошки нитрида и оксида алюминия, полученные с помощью электрического взрыва проводников (ЭВП).

**Цель работы** заключалась в разработке технологических основ получения композиционных материалов на основе ПЭВД, включая подготовку модификаторов в ультрадисперсном состоянии, а также определение влияния способов приготовления смесей и методов приготовления образцов композиционных материалов на их свойства. Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

- изучить влияние технологических цепочек получения образцов композиционных материалов на их характеристики;

- определить влияние аппретирования поверхности модификаторов на характеристики композиционных материалов;
- исследовать влияние на структуру и свойства ПЭВД, малых добавок УДП, полученных с помощью ЭВП ( $\bar{d}_{AlN}=0,13\text{мкм}$ ;  $\bar{d}_{Al_2O_3}=0,011\text{мкм}$ );
- сравнить влияние на полимерную матрицу малых добавок модификаторов находящихся в ультрадисперсном и грубодисперсном состояниях (ГДП AlN  $d=40\div 0\text{ мкм}$ );
- обосновать возможность применения УДП, полученных с помощью ЭВП, в качестве модификаторов ПЭВД для приготовления композиционных материалов с повышенной стойкостью к растрескиванию, электрофизическими и механическими характеристиками близкими к характеристикам исходного ПЭВД.

Алгоритм экспериментов, необходимых для достижения этих целей и выполнения задач диссертационной работы, представлен в виде блок-схемы (рис. 1). Для всех технологических цепочек проводились исследования надмолекулярной структуры образцов исходного и модифицированного полиэтилена высокого давления.

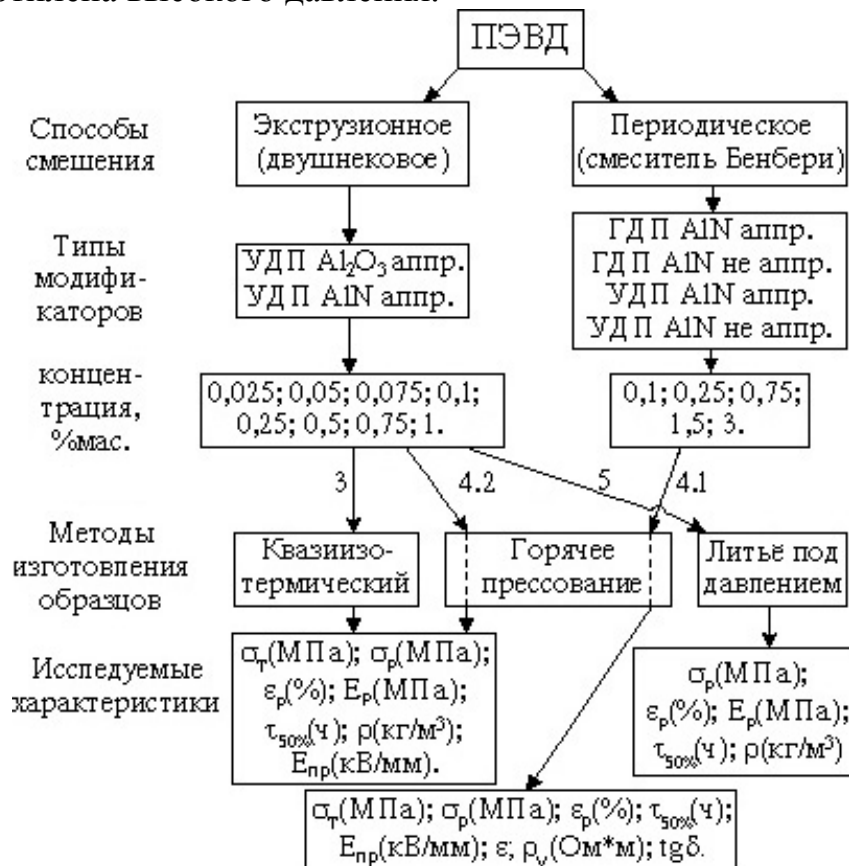


Рис. 1. Блок-схема выполнения исследований. Цифрами вне прямоугольников указаны разделы диссертации, в которых представлены соответствующие экспериментальные результаты.

### Научная новизна.

В результате выполненных исследований:

- впервые показано, что способы приготовления смесей УДП с полиэтиленом высокого давления и виды последующей переработки в

композиционные материалы обуславливают их стойкость к растрескиванию: в зависимости от методов переработки максимальное значение стойкости к растрескиванию достигается при различных концентрациях УДП в ПЭВД;

- экспериментально установлено значительное влияние на надмолекулярную структуру полиэтилена высокого давления предельно малых добавок ультрадисперсного порошка нитрида алюминия ( $\leq 0,1\%$  мас.), полученного с помощью электрического взрыва проводников: частицы нитрида алюминия, как искусственные зародыши структурообразования, способствуют формированию мелкокристаллической структуры полиэтилена;

- метод литья под давлением позволяет получать образцы композитов (С=0,5% УДП AlN аппр.) с максимальным значением стойкости к растрескиванию примерно в 200 раз большей, чем у исходного ПЭВД. Это объясняется высокими сдвиговыми напряжениями при литье под давлением, которые вызывают дополнительное диспергирование агломератов модификаторов, а также возможным формированием ориентированной структуры композитов;

- малые добавки ультрадисперсного нитрида алюминия приводят не только к образованию мелкокристаллической структуры полиэтилена, но и к изменению термодинамического состояния полиэтиленовой матрицы: к уменьшению энтальпии плавления и к повышению ее плотности.

#### **Практическая ценность работы:**

- изучены технологические цепочки и определен последовательный ряд процессов и технологического оборудования, при которых получены композиционные материалы на основе ПЭВД 10803-020 и аппретированных УДП нитрида алюминия с повышенными величинами стойкости к растрескиванию (более чем в 50÷100 раз) при сохранении на уровне исходного ПЭВД их механических и электрофизических характеристик.

- смешивание ПЭВД с малыми добавками ультрадисперсных аппретированных порошков оксида и нитрида алюминия является эффективным способом модифицирования ПЭВД с целью улучшения его характеристик. Это позволяет решать задачу повышения надежности и ресурса работы высоковольтной изоляции;

- обоснована целесообразность использования предельно малых добавок модификаторов при переработке смесей на основе ПЭВД и ультрадисперсных аппретированных порошков нитрида алюминия по квазиизотермическому режиму;

- аппретирование поверхности неорганического модификатора любой дисперсности повышает стойкость к растрескиванию композитов и улучшает распределение УДП AlN в объеме ПЭВД. Активность аппретированного УДП Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> по отношению к полиэтиленовой матрице ниже, в сравнении с активностью аппретированного УДП AlN.

#### **Апробация работы.**

Материалы диссертационной работы докладывались и обсуждались на:

- 1) шестой международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых: Современная техника и технологии,

"СТТ'2000"/ г. Томск, Томский политехнический университет, 28 февраля - 3 марта 2000 г.;

2) второй международной научно-технической конференции: Экспериментальные методы в физике структурно-неоднородных конденсированных сред, "ЭМФ'2001"/ г. Барнаул, Алтайский государственный университет, 3 - 4 октября 2001 г.;

3) восьмой международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых: Современная техника и технологии, "СТТ'2002"/ г. Томск, Томский политехнический университет, 8 - 12 апреля 2002 г.;

4) шестой международной конференции: Физикохимия ультрадисперсных (нано-) систем "УДС'2002"/ г. Томск, Институт физики прочности материаловедения СО РАН, 19 - 23 августа 2002 г.

**Публикации.** По результатам опубликовано 12 печатных работ, в том числе две статьи в центральной печати, получен патент РФ на изобретение и подана заявка на патент РФ.

**Объем и структура диссертационной работы.** Диссертация состоит из введения, шести глав, основных выводов по работе, списка использованной литературы. Работа изложена на 230 страницах машинописного текста, включая 16 таблиц и 53 иллюстраций, и 4 приложения (67 страниц).

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обоснована актуальность работы, сформулированы задачи, научная новизна и практическая значимость работы.

**В первой** главе рассмотрены физико-химические свойства полиэтилена высокого давления, способы переработки ПЭ в готовые изделия. На примере полипропилена - одного из представителей материалов полиолефинового ряда - проанализировано влияние скорости охлаждения на прочностные характеристики полимера. Рассмотрены способы модифицирования ПЭВД и равномерного распределения дисперсных материалов в высоковязких жидкостях, также зависимость стойкости к растрескиванию модифицированного полиэтилена от условий переработки данного материала. Рассмотрено оборудование для наполнения полимерных материалов при получении композитов. Сформулированы цели и задачи исследований.

**Во второй** главе рассмотрены методики приготовления смесей и изготовления образцов. Приведены характеристики материалов, используемых для приготовления образцов композитов на основе ПЭВД. Описаны типоразмеры образцов, используемых для исследований, условия и способы их изготовления, методики и стандарты, в соответствии с которыми проводились измерения характеристик исходного и модифицированного ПЭВД.

**В третьей** главе для образцов композитов, изготовленных по КИТ методу рассмотрено влияние ультрадисперсных аппретированных порошков оксида и нитрида алюминия на их характеристики. Наполнение ПЭВД порошками в интервале  $0,025 \div 1\%$  (здесь и далее мас.) проводили на двухшнековом

экструдере. Получение композитов осуществлялось по технологической цепочке представленной на рис 2. Данный процесс условно разбит на 10 операций: 1 – ультразвуковая обработка суспензии порошков в растворителе, содержащем стеариновую кислоту, для разрушения агломератов и ускорение процессов аппретирования; 2 – седиментация порошков для отделения от растворителя; 3 – сушка осадка; 4 – приготовление механической смеси ПЭВД с порошками (опудривание гранул); 5 – экструзионное смешение, получение физической смеси; 6 – грануляция стренгов материалов с помощью фрезы; 7 – изготовление модельного блока в вакуумной печи по режиму КИТ метода; 8 – механическая обработка блока; 9 – получение образцов; 10 – проведение испытаний.

В работе режим изготовления модельного блока ( $\varnothing 128 \times 170$ ) соответствовал представленным параметрам в таблице 1. При данных условиях скорость охлаждения блока составляла  $\sim 0,03^\circ\text{C}/\text{мин}$ . При этом воздействие атмосферного давления на поверхность расплава допускалось лишь на последних стадиях охлаждения.

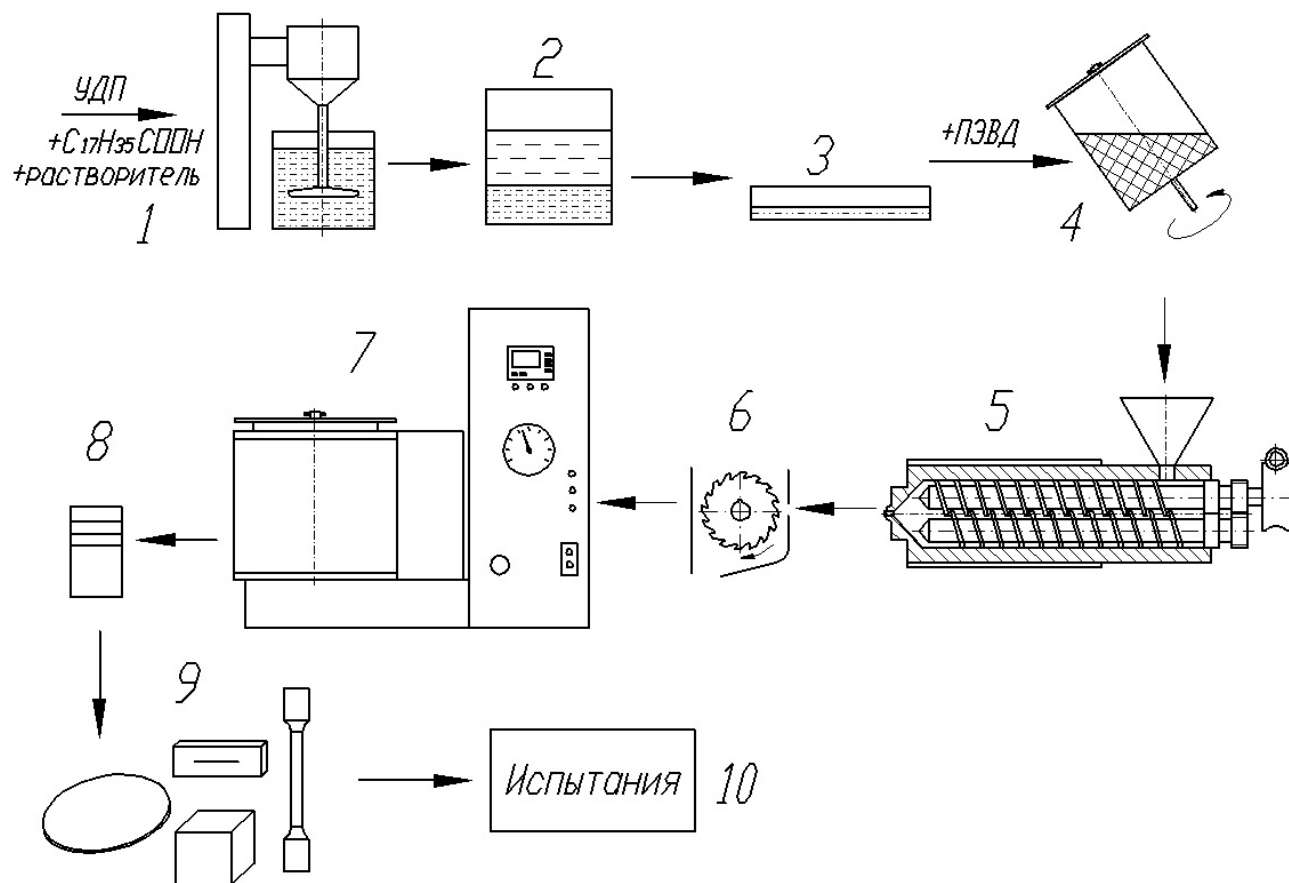


Рис. 2. Последовательность технологических операций и оборудования для получения образцов композиционных материалов на основе ПЭВД и аппр. УДП  $\text{AlN}$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  квазиизотермическим методом.

В результате проведенных исследований обнаружены значительное увеличение такой ресурсной характеристики, как стойкость к растрескиванию, при модифицировании ПЭВД порошками  $\text{AlN}$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , в то же время, прочностные и электрофизические характеристики изменились не значительно,

поэтому в автореферате подробно не рассматривается влияние модифицирования на данные характеристики.

Таблица 1

**Температурный режим получения модельных блоков исходного и модифицированного ПЭВД по КИТ методу.**

Количество часов от начала плавки	T, °C
0	180
24	120
32	110 напуск воздуха
40	100
46	90
50	80
56	70
60	отключение.

Установлено, что стойкость к растрескиванию модифицированного ПЭВД (рис 3) при концентрации  $AlN=0,075\%$  увеличилась в 6,3 раза: с 9 часов (для исходного ПЭВД) до 56,6 часов. Для зависимости  $\tau_{50\%}$  от содержания УДП  $AlN$  наблюдается экстремальное повышение данного параметра в области концентрации  $0,075\%$ . Изменения стойкости к растрескиванию ПЭВД от содержания оксида алюминия носят плавный характер. При этом максимальное увеличение стойкости к растрескиванию составляет 4,3 раза при  $S(Al_2O_3)=0,5\%$ . Столь значительное различие в значениях и характерах зависимостей, вероятно, вызвано отличием в активности материалов по отношению к полиэтиленовой матрице. Экстремальный характер кривой  $\tau_{50\%}$  для ПЭВД+ $AlN$  свидетельствует о высокой структурной активности УДП  $AlN$ , чего не наблюдается для УДП  $Al_2O_3$ .

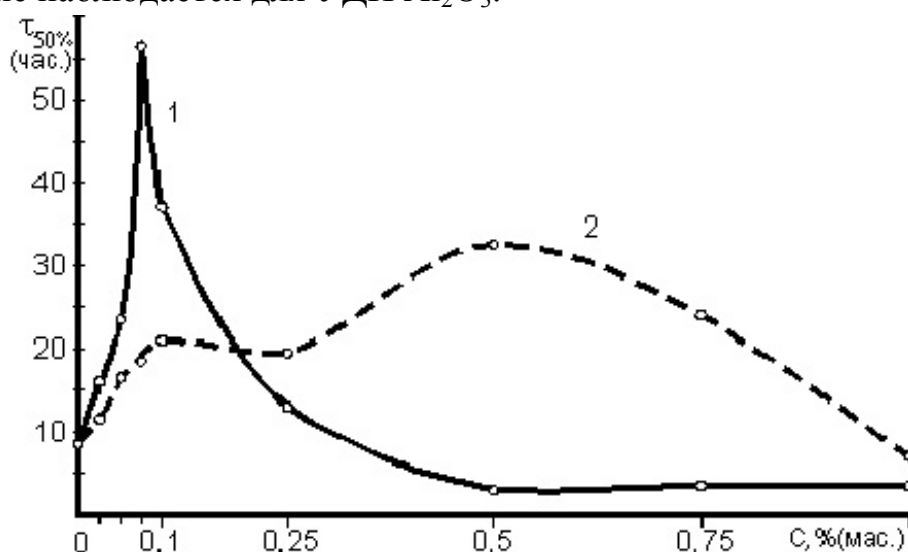


Рис. 3. Зависимость стойкости к растрескиванию композитов от концентрации модифицирующих УДП аппр: 1 –ПЭВД+ $AlN$ ; 2 –ПЭВД+ $Al_2O_3$  (КИТ метод).



Изменение такой макрохарактеристики, как плотность композита и ПЭ-матрицы для смеси с нитридом алюминия в зависимости от концентрации УДП подтверждает значительное влияние данного модификатора на структуру полимера. Наибольшие изменения происходят при содержании  $AlN$  менее 0,1%. При этом максимум плотности ПЭ-матрицы (рис. 4) совпадает с максимумом стойкости к растрескиванию композита (рис. 3).

Для ПЭВД, модифицированного  $Al_2O_3$ , не обнаружено взаимосвязи между изменениями плотности полимерной матрицы и характеристиками композитов. Это также подтверждает предположение о том, что при формировании структуры, УДП  $Al_2O_3$  проявляет меньшую активность по отношению к ПЭВД по сравнению с  $AlN$ . При сравнении плотностей ПЭ-матриц при различных типах и концентрациях наполнителей обнаружено, что плотность для композитов аналогичным образом зависит от концентрации, что и  $\sigma_T$ ,  $E_p$ . Таким образом, модификаторы влияют прежде всего на структуру и плотность упаковки макромолекул материала и, как следствие, на его физико-механические характеристики.

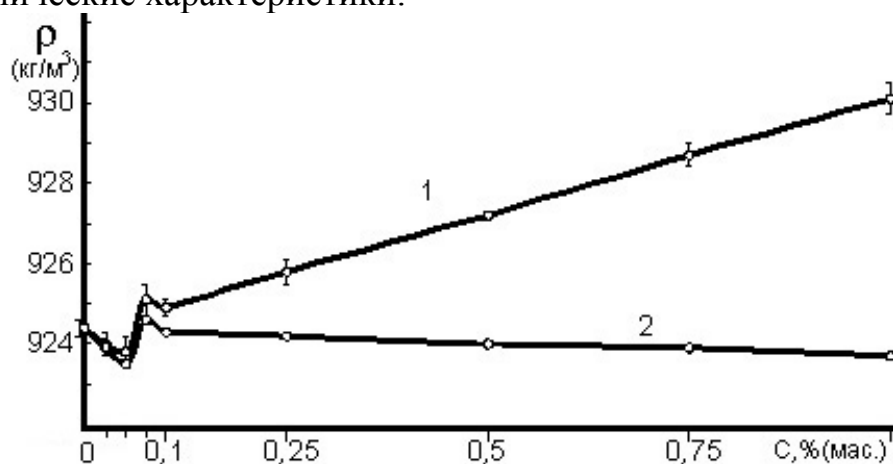


Рис. 4. Зависимость плотности композита от концентрации УДП  $AlN$  аппр. (1); 2 – расчетная плотность ПЭ-матрицы (КИТ метод).

Показано, что изменения предела текучести ( $\sigma_T$ ) и модуля упругости при растяжении ( $E_p$ ) при содержании модификаторов  $\leq 1\%$ , при изготовлении образцов по КИТ методу, носят сложный флуктуационный характер. В то же время эти изменения не превышают 5% для  $\sigma_T$  и 7,5% для  $E_p$ , как в меньшую, так и в большую сторону относительно значений для исходного ПЭВД. На несколько большую величину снижается предел прочности ( $\sigma_p$ ) ( $\approx 8 \div 12\%$ ).

Электрическая прочность ( $E_{пр}$ ) композитов относительно не модифицированного полиэтилена практически не изменилась (доверительные интервалы значений перекрываются). Величина коэффициента вариации для  $E_{пр} = f(C)$ , изменяется в пределах  $5 \div 9\%$ , что свидетельствует об однородности материалов, переработанных квазиизотермическим методом, при содержании УД наполнителей  $0 \div 1\%$ .

**Первая часть четвертой главы** посвящена исследованию влияния концентрации, дисперсности и способа обработки поверхности  $AlN$  на

характеристики ПЭВД. Получение композиционных материалов осуществлялась по технологической цепочке представленной на рис. 5. Данный процесс условно разбит на 10 операций: операции 1 ÷ 4 – представлены на рисунке 2; 5 – приготовление физической смеси ПЭВД и порошков; 6 – вальцевание расплава и измельчение материалов; 7 – плавление материалов в пресс-форме в вакуумной печи; 8 – запрессовка и охлаждение; 9 – получение образцов; 10 – проведение испытаний.

Образцы композитов приготавливались методом горячего прессования, который является распространенным способом получения товарной продукции в промышленности, а также одним из способов получения образцов для определения качества ПЭВД в соответствии с ГОСТ 16337-77. Плавление гранул исходного и модифицированного ПЭВД осуществляли до  $135^{\circ}\text{C}$ , с последующей запрессовкой расплава при  $P=1,63\text{ МПа}$  и охлаждении на воздухе со средней скоростью  $V=1,6^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ .

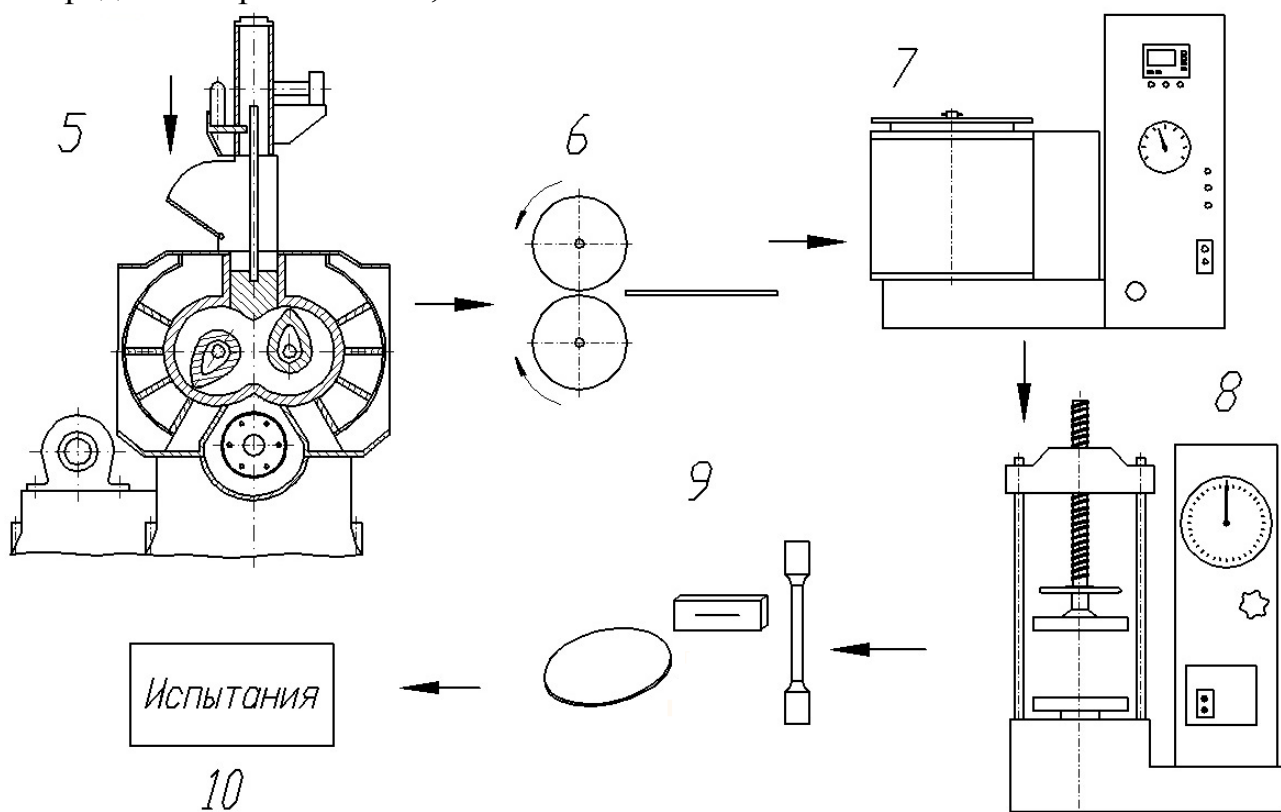


Рис. 5. Последовательность технологических операций и оборудования для получения методом горячего прессования образцов композиционных материалов на основе ПЭВД и AlN (ГДП аппр. и не аппр, УДП аппр. и не аппр).

Установлено, что вне зависимости от дисперсности и способа обработки поверхности порошков AlN, увеличивается стойкость к растрескиванию модифицированного ПЭВД. По влиянию модификаторов на увеличение стойкости к растрескиванию ряд активности порошков выглядит следующим образом: не аппр. грубодисперсный (ГДП) < аппр. ГДП < не аппр. УДП < аппр. УДП. Для всех образцов с модификаторами (кроме аппр. ГДП) зависимость стойкости к растрескиванию от концентрации проходит через максимум.

Снижение стойкости к растрескиванию может свидетельствовать об избыточном содержании данных порошков в ПЭВД. Аппретирование существенным образом улучшает взаимодействие полимерной матрицы и неорганического наполнителя и, как следствие это положительно сказывается на свойствах материалов (рис. 6 и 7). Максимальная стойкость для образцов с УДП AlN аппр. составляет 1282 часа и наблюдается для  $C=1,5\%$  (рис. 6), для ПЭВД+0,75%УДП AlN не аппр.  $\tau_{50\%}(\max)=210$  часов (рис. 7), для аналогичного содержания аппретированного порошка возрастает до  $\tau_{50\%}=638$  часов.

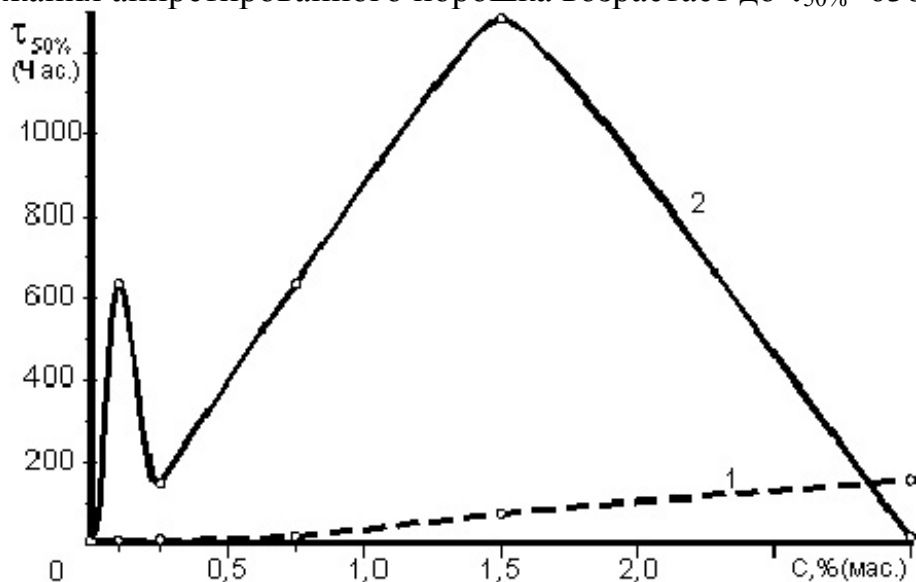


Рис. 6. Зависимость стойкости к растрескиванию композитов от типа и концентрации модификаторов: 1 - ГДП AlN аппр.; 2 - УДП AlN аппр. (горячее прессование).

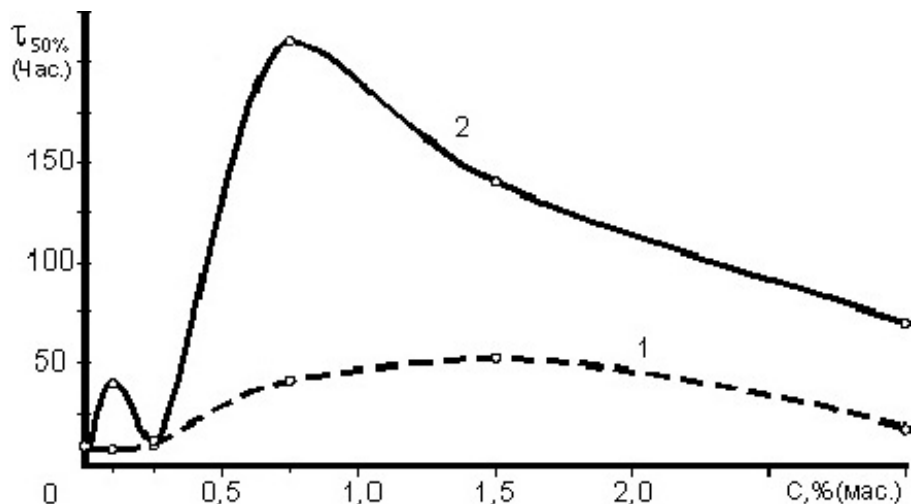


Рис. 7. Зависимость стойкости к растрескиванию композитов от типа и концентрации модификаторов: 1 - ГДП AlN не аппр.; 2 - УДП AlN не аппр. (горячее прессование).

Для ПЭВД модифицированного УДП AlN аппр. и не аппр.  $\sigma_T$  и  $\epsilon_p$  изменились не значительно. Для материалов же содержащих ГДП AlN предел прочности уменьшился на  $1/3$ , а величина  $\epsilon_p$  снизилась в  $3\div 3,5$  раза.

Обнаружено изменение зависимости "напряжение-деформация" для образцов ПЭВД+УДП AlN аппр. с содержанием 0,1 и 0,75%, по сравнению с исходным ПЭВД и ПЭВД содержащим остальные типы наполнителей. Предполагается, что этот эффект связан с существенными изменениями надмолекулярной структуры. Наличие наполнителя с большой удельной поверхностью в объеме расплава не позволяет пройти всем стадиям формирования надмолекулярной структуры (НМС) и, кристаллизация останавливается на какой-либо промежуточной стадии. Таким образом, при растяжении образцов модифицированных материалов исчезающе мал участок нагрузки, соответствующий деформации сферолитных структур (горизонтальный участок).

Электрическая прочность композитов также значительно изменяется в зависимости от дисперсности и способа обработки поверхности наполнителя. Обнаружено, что при использовании в композитах 0,1÷3% AlN, увеличивается коэффициент вариации значений  $E_{пр}$ . В некоторых случаях для грубодисперсных порошков он существенно превышает 10%. Для УДП AlN аппр. коэффициент вариации минимален и лишь при максимальном содержании составляет 11%. Это означает, что аппретирование способствует получению однородного композиционного материала при использовании в качестве наполнителя УДП AlN. При использовании ГДП аппр. максимальное снижение  $E_{пр}$  образцов составило 33,5%.

Диэлектрические характеристики, такие как относительная диэлектрическая проницаемость  $\epsilon$ , удельное объемное сопротивление  $\rho_v$  и тангенс угла диэлектрических потерь  $\text{tg}\delta$ , измеренные на частотах 1 кГц и 1 МГц, изменяются незначительно. Обнаруженные изменения  $\epsilon$  для композитов совпадают с расчетными значениями. Расчеты производились по уравнению Лихтенекера (1) для смесей с малым объемным содержанием модификатора:

$$\epsilon_{\text{комп}} = \epsilon_1^{x_1} * \epsilon_2^{x_2}, \quad (1)$$

где  $\epsilon_{\text{комп}}$  - диэлектрическая проницаемость композита,  $\epsilon_1$  - диэлектрическая проницаемость матрицы,  $x_1$  - объемная доля матрицы,  $\epsilon_2$  - диэлектрическая проницаемость модификатора,  $x_2$  - объемная доля модификатора.

**Во второй части четвертой главы** рассматриваются изменения характеристик ПЭВД модифицированного аппретированными УДП AlN и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. При этом получение композиционных материалов осуществлялось в соответствии технологической схемой, представленной на рис. 8. Данный процесс условно разбит на 10 операций: операции 1 ÷ 4 – представлены на рисунке 2; 5 – экструзионное смешение, получение физической смеси; 6 – грануляция стренгов материалов с помощью фрезы; 7 – плавление материалов в пресс-форме в вакуумной печи; 8 – запрессовка и охлаждение; 9 – получение образцов; 10 – проведение испытаний. Режим горячего прессования соответствовал описанному выше (первая часть четвертой главы).

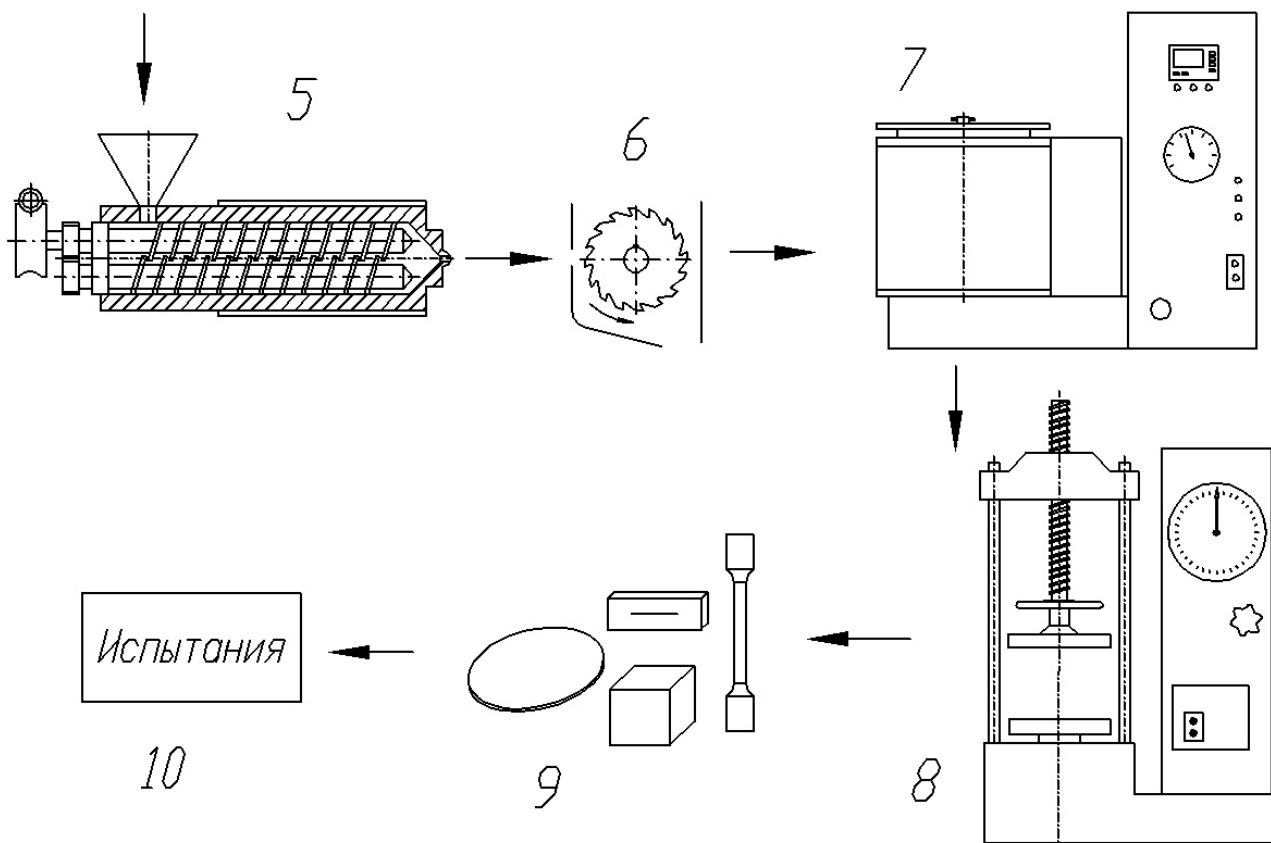


Рис. 8. Последовательность технологических операций и оборудования для получения методом горячего прессования образцов композиционных материалов на основе ПЭВД и аппр. УДП AlN и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

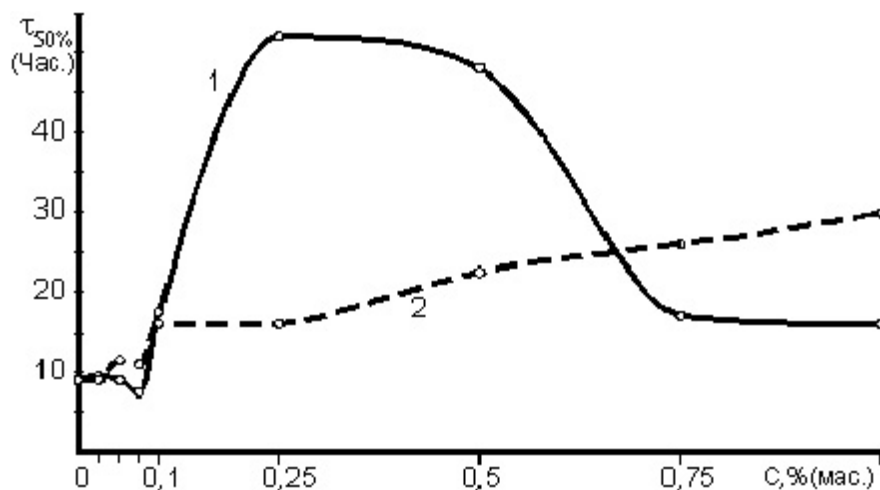


Рис. 9. Зависимость стойкости к растрескиванию композитов от концентрации модифицирующих УДП аппр.: 1–ПЭВД+AlN; 2 –ПЭВД+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (горячее прессование).

Стойкость к растрескиванию композитов (рис. 9) значительно возрастает в интервале концентраций (УДП AlN аппр.) 0,25-0,5%: при этом рост стойкости составляет 5,3÷5,7 раза. Для более низких и более высоких концентраций увеличение  $\tau_{50\%}$  составляет порядка двух раз. При использовании в качестве модификатора Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, максимальное увеличение стойкости в 3,3 раза наблюдается для образцов с 1% (УДП Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> аппр.) смеси с ПЭВД. Данный

эффект (большая активность AlN к ПЭ-матрице по сравнению с Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) связывается с различием полярности связей в AlN и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Поскольку ПЭВД является неполярным материалом, то и лучшее взаимодействие будет между макромолекулами и менее полярным нитридом алюминия.

Это подтверждается и изменениями  $\sigma_T$  и  $E_p$  горячепрессованных образцов композитов, содержащих AlN, по сравнению с композитами содержащих Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. В первом случае  $\sigma_T$  увеличился на 12÷14%, а во втором изменения лежали в диапазоне 0÷7,5%. Модуль упругости при растяжении, для ПЭВД+УДП AlN аппр. увеличился примерно на 12% по сравнению с исходным ПЭВД, а для ПЭВД+УДП Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> аппр. изменений практически не наблюдалось.

Для образцов приготавливаемых в соответствии со схемой 8, существенных изменений  $\epsilon_p$  не обнаружено. Доверительные интервалы значений предела прочности при разрыве ( $\sigma_p$ ) исходного ПЭВД и образцов модифицированных Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> перекрываются. При минимальных содержаниях AlN (0,025÷0,075%) в ПЭВД происходит увеличение  $\sigma_p$  на 7,5÷10,5%. При содержании нитрида 0,75% прочность композита увеличивается на 8,8% относительно ПЭВД без добавок.

Обнаружено увеличение электрической прочности на 7% композитов при содержании AlN порядка 0,025÷0,075%. Для смеси ПЭВД+УДП Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> аппр. (C=0,025÷0,075%) происходит снижение  $E_{пр}$  на 9%.

**В пятой главе** исследовалось изменение характеристик ПЭВД, модифицированного аппретированными УДП Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и AlN для образцов композиционных материалов приготавливаемых в соответствии с технологической схемой, представленной на рисунке 10. Данный процесс условно разбит на 9 операций: операции 1 ÷ 4 – представлены на рисунке 2; 5 – экструзионное смешение, получение физической смеси; 6 – грануляция стренгов материалов с помощью фрезы; 7 – литье под давлением; 8 – получение образцов; 9 – проведение испытаний.

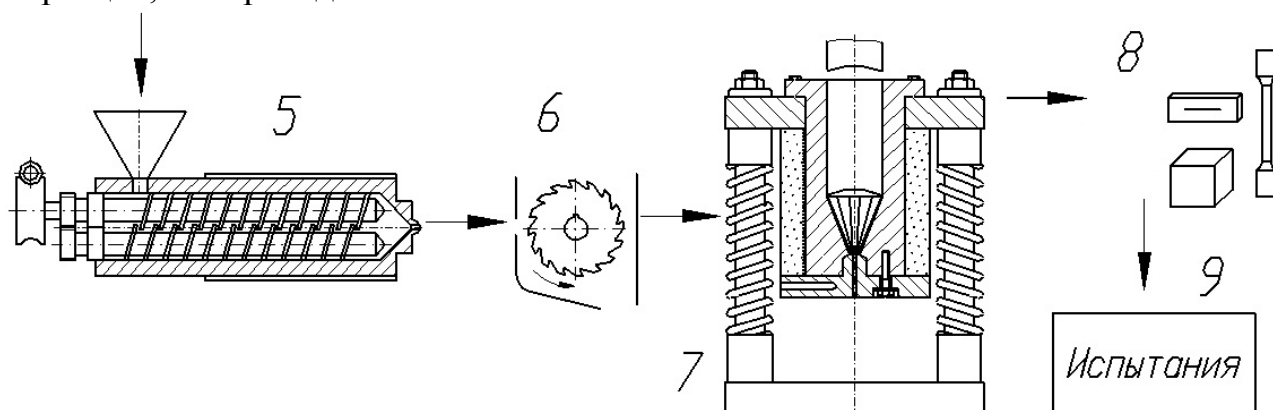


Рис. 10 Последовательность технологических операций и оборудования для получения методом литья под давлением образцов композиционных материалов на основе ПЭВД и аппр. УДП AlN и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Метод литья под давлением, является широко распространенным способом получения изделий в промышленности. Кроме того, он используется при изготовлении образцов для определения характеристик ПЭВД по ГОСТ 16337-77. Изготовление образцов композиционных материалов методом литья под давлением проводили в следующих условиях. Температура расплава материалов составляла  $\approx 150^{\circ}\text{C}$ , давление запрессовки составляло 1,27 МПа, при этом средняя скорость охлаждения образцов составляла  $\sim 4\div 6^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ .

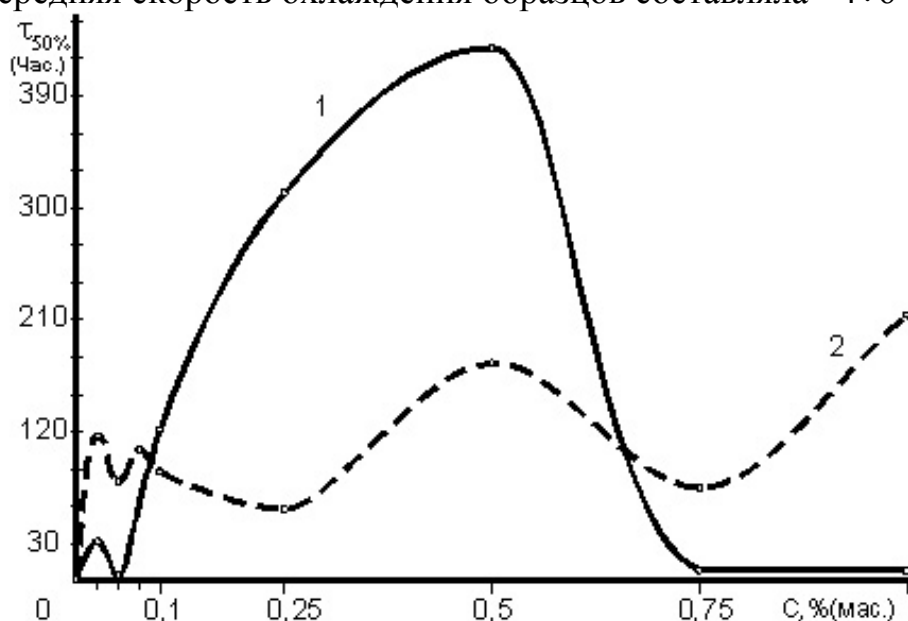


Рис. 11. Зависимость стойкости к растрескиванию композитов от концентрации модифицирующих УДП аппр.: 1 –ПЭВД+AlN; 2–ПЭВД+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (литье под давлением).

Установлено значительное увеличение стойкости к растрескиванию модифицированных образцов. Максимум стойкости для образцов с УДП AlN аппр. составляет 428 часов (C=0,50%), максимум с УДП Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> аппр. - 214 часов (C=1%), при этом величина стойкости для исходного ПЭВД составляет 2 часа. Обнаружен не нормальный (угол не равен 90°) рост трещин по отношению к концентратору напряжений (надрезу). Трещины в литых образцах, модифицированных и исходных ПЭВД, росли по надрезу (для горячепрессованных образцов и образцов, полученных по квазиизотермическому методу, свойственен нормальный рост трещины к надрезу). Для литых образцов направление движения расплава и, соответственно, ориентация материала, совпадали с направлением надреза. Сведения о механизме роста трещин в ПЭВД и межструктурной модификации, позволяют предположить, что модификатор, находясь в аморфной прослойке, укрепляет самое слабое звено в структуре ПЭВД и тем вызывает более чем 200 кратное увеличение стойкости к растрескиванию. Разница в величине и характере изменения  $\tau_{50\%}$  связывается с различной активностью модификаторов по отношению к ПЭ-матрице.

Показано, что образцы, приготовленные методом литья под давлением, не обладают пределом текучести и, их разрушение происходит до момента

образования "шейки". Относительное удлинение при разрыве таких образцов увеличивается от 55% (исходный ПЭВД) до 65% - для модифицированных материалов. Значительных изменений  $\sigma_p$  и  $E_p$  не происходит.

Образцы, полученные методом литья под давлением, обладают более высокой прочностью (для исходного ПЭВД  $\sigma_p=22,1$  МПа) по сравнению с образцами, полученными методом горячего прессования ( $\sigma_p=13,1$  МПа) и квазиизотермическим методом ( $\sigma_p=11,3$  МПа). Данный эффект вызван, по-видимому, анизотропией свойств, поскольку направление течения расплава при изготовлении образцов совпадает с направлением действия растягивающей силы в процессе испытания.

**Шестая глава** посвящена исследованию влияния типа и концентрации модификаторов, способа наполнения и метода получения образцов на надмолекулярную структуру ПЭВД. Структура ПЭВД на образцах в виде тонких срезов ( $\Delta=30$  мкм) исследована с помощью оптического микроскопа в проходящем поляризованном свете. Температура плавления, начала деструкции и энтальпия плавления материалов на основе ПЭВД и ГД и УД порошков AlN аппр. и не аппр. исследовались с помощью дифференциально-термического анализа. Для полиэтилена, содержащего УДП аппр., определена энергия активации реакции термоокислительного разложения.

В результате переработки ПЭВД по различным методикам: КИТ метод (схема 2), метод горячего прессования (схема 5 и 8) и литья под давлением (схема 10) формируется частичнокристаллическая структура. Условия КИТ метода способствуют формированию крупносферолитной структуры, условия других двух методов способствуют формированию мелкозернистой кристаллической структуры, в которой невозможно идентифицировать сферолиты даже при увеличении  $\approx 1350$  раз. Самые мелкие по размерам НМ образования обнаружены для литых образцов. При этом визуально регистрируются радужные линии (полосы), что свидетельствует о наличии внутренних механических напряжений в образцах.

Обнаружено, что  $Al_2O_3$  не проявляет высокой активности при формировании НМО в образцах, полученных КИТ методом, о чем свидетельствует постепенное и монотонное изменение структуры: уменьшение размеров кристаллитов. Нитрид алюминия, напротив, проявляет высокую активность, о чем свидетельствует не только значительное уменьшение размеров НМО при  $C(\text{УДП AlN аппр.})=0,075\%$ , но и изменение типа сферолитов. Для исходного ПЭВД характерен радиальный тип сферолитов, а при  $C(\text{УДП AlN аппр.})=0,05\%$  в образцах наблюдается кольцевой тип. Таким образом, значительные изменения в структуре происходят для концентраций  $0,05 \div 0,1\%$  УДП AlN аппр., то есть при малых концентрациях наблюдается максимальный положительный эффект, что подтверждает вывод о высокой активности УДП AlN аппр.

На горячепрессованных образцах из композиций, приготовленных на смесителе периодического действия, обнаружено, что аппретированные



порошки нитрида алюминия (ГД и УД) проявляют высокую структурную активность. Даже при минимальных концентрациях (0,1%) установлено уменьшение кристаллических образований в НМС модифицированных материалов. Аппретирование за счет уменьшения угла смачивания приводит к уменьшению количества агломератов наполнителя и улучшению взаимодействия между макромолекулами полимера и частицами порошков, т.е. получению большего эффекта от наполнения при меньшем количестве модификатора в смеси.

Для смесей, приготовленных на двухшнековом экструдере, образцов ПЭВД+УДП AlN аппр., полученных методом горячего прессования, обнаружены значительные изменения в структуре при концентрации порошка 0,25% и 0,5%. При более высоком содержании УДП AlN обнаруживается увеличение количества агломератов. В условиях горячего прессования значительное влияние УДП оксида алюминия в ПЭ-матрице на формирование НМС установлено при его концентрации 0,1% и больше.

Структура образцов, полученных методом литья под давлением, подвергается также некоторым изменениям под влиянием ультрадисперсных порошков. Форма агломератов модификаторов в объеме образцов, полученных методом литья под давлением, свидетельствует о дополнительном их диспергировании при наличии высоких сдвиговых напряжений (агломераты принимают форму эллипса, их как бы расплющивает движущийся расплав).

Методом дифференциально-термического анализа установлены некоторые изменения температуры начала плавления ( $T_{н.пл}$ ) и его окончания ( $T_{к.пл}$ ). Наибольшие изменения зарегистрированы для ПЭВД+3% ГДП AlN аппр. и ПЭВД+0,1% УДП AlN аппр.; для них  $T_{н.пл.}=85^{\circ}\text{C}$ , тогда как для исходного ПЭВД  $T_{н.пл.}=80^{\circ}\text{C}$  и  $T_{к.пл.}=130^{\circ}\text{C}$ . При этом для первой смеси  $T_{к.пл.}=135^{\circ}\text{C}$ , а для второй -  $T_{к.пл.}=140^{\circ}\text{C}$ . Не обнаружено данного эффекта для не аппретированных порошков. Повышение температуры начала и окончания плавления показывает, что дисперсность и аппретирование поверхности влияют на активность модификатора. В диапазоне концентраций 0,1÷0,75% УДП AlN аппр. обнаружено уменьшение интервала плавления от  $55^{\circ}\text{C}$  до  $44^{\circ}\text{C}$ , что свидетельствует о формировании более однородной структуры.

Таблица 2

**Зависимость энергии активации термического разложения композитов ПЭВД+УДП AlN аппр. от концентрации модификатора. Убыль массы 0,07.**

C (%, мас)	$E_a$ кДж/моль	$\omega$ %
0	245,03	4
0,1	274,14	3,8
0,25	293,16	4,1
0,75	301,09	3,8
1,5	306,57	3,7
3	290,6	3,8

Снижение энтальпии плавления от  $\Delta H(\text{ПЭВД})=36,8$  кДж/кг до  $29 \div 31$  кДж/кг для  $C(\text{AlN})=0,1\%$  (всех типов) свидетельствует об увеличении в объеме материала внутренних механических напряжений и уменьшении степени кристалличности.

Таблица 3

**Влияние аппретирования и дисперсности AlN на характеристики композитов.**

Тип смешения (оборудование)			Периодическое (смеситель Бенбери)			
Метод переработки			Горячее прессование			
*Свойства			1	2	3	4
Модификатор AlN	ГДП	аппр.	8-17 (1,5; 3%)	-	X	0
		не аппр.	6 (1,5%)	-	X	0
	УДП	аппр.	70÷140 (0,1; 1,5%)	0	-	0
		не аппр.	23-15 (0,75; 1,5%)	-	-	0

Таблица 4

**Влияние типа модификатора (УДП аппр.) и способов переработки композитов на характеристики композитов.**

Тип смешения (оборудование)			Непрерывное (двухшнековый экструдер)							
Метод переработки			КИТ			Горячее прессование			Литье под давлением	
*Свойства			1	2	3	1	2	3	1	3
Модификаторы	УДП аппр.	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,5 (0,5%)	0	-	3,3 (1%)	0	0	50÷100 (0,025; 1%)	0
		AlN	6,3 (0,075%)	0	-	5,7 (0,25%)	0	+	50-210 (0,1; 0,5%)	0

\*Примечание: 1 – стойкость к растрескиванию (кратное увеличение относительно исходного ПЭВД); 2 – электрическая прочность; 3 – прочностные свойства; 4 – диэлектрические характеристики; "0" - изменения свойств в пределах ошибки измерения; "-" - незначительное снижение (порядка 5-8%); "+" - незначительное увеличение (порядка 5-8%); "X" - значительное снижение характеристик, невозможность эксплуатации материала.

Существенное повышение температуры начала интенсивной потери массы (Т<sub>и</sub>) композитов ПЭВД+УДП AlN аппр. при нагревании свидетельствует о влиянии модификатора на структуру ПЭ-матрицы и на процесс термического разложения материала: для исходного ПЭВД Т<sub>и</sub>=360°С, а для образца ПЭВД+1,5% УДП AlN аппр. Т<sub>и</sub>=375°С. Повышение температуры начала интенсивной потери массы (деструкции) возможно за счет химического взаимодействия нитрида алюминия с гидроперекисями, снижение

концентрации которых положительно влияет на скорость термоокислительной реакции. Повышение  $E_a$  реакции термоокислительной деструкции (убыль массы 7%) модифицированного ПЭВД подтверждает положительное влияние аппретированного ультрадисперсного AlN на термостабильность композитов (табл. 2).

Общие закономерности, полученные в результате исследований, описанных в главе 4.1, представлены в таблице 3, а главах 3; 4.2 и 5 - в таблице 4.

## **ВЫВОДЫ**

1. Изучено влияние технологических процессов смешения ПЭВД с малыми добавками УДП ( $\leq 3\%$  масс) и влияние процессов приготовления, на свойства композитов. Показано, что характеристики композиционных материалов в значительной степени обусловлены типом смесительного оборудования и свойствами модификаторов.

2. Квазиизотермический метод получения образцов позволяет повысить до 6,3 раз стойкость к растрескиванию композита на основе ПЭВД+0,075% УДП AlN аппр. Максимальное значение стойкости к растрескиванию и максимальное значение плотности полиэтиленовой матрицы композитов наблюдается при одних и тех же концентрациях наполнителя. Не обнаружено существенного повышения стойкости к растрескиванию для композитов ПЭВД+УДП Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> аппр., что может быть связано с меньшей активностью УДП Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> аппр. как модификатора полиэтиленовой матрицы по сравнению с УДП AlN аппр.

3. Стойкость к растрескиванию горячепрессованных образцов композитов сильно зависит от способа смешения ультрадисперсных порошков и ПЭВД ( $C=0,1\div 0,75\%$  УДП AlN аппр.). Приготовление композитов в смесителе периодического действия повышает стойкость к растрескиванию до 638 часов, а приготовление на двухшнековом экструдере - лишь до 52 часов, при стойкости к растрескиванию исходного ПЭВД, равной 9 часам. Оба метода смешения обеспечивают равномерное распределение аппретированных ультрадисперсных порошков в полиэтиленовой матрице, но перемешивание в смесителе протекает более интенсивно, что может вызывать дополнительное диспергирование агломератов частиц УДП.

4. Литье под давлением позволяет получать образцы композитов ( $C=0,5\%$  УДП AlN аппр.) с максимальным значением стойкости к растрескиванию примерно в 200 раз большей, чем у исходного ПЭВД. Это объясняется высокими сдвиговыми напряжениями при литье под давлением, которые вызывают дополнительное диспергирование агломератов модификаторов.

5. Ультрадисперсные порошки, полученные электрическим взрывом проводников, при малых концентрациях (0,05÷1,5%) влияют на микроструктурные характеристики полиэтилена высокого давления: частицы ультрадисперсного порошка играют роль центров кристаллизации и участвуют в формировании мелкокристаллической структуры. При этом наблюдается значительное повышение его стойкости к растрескиванию под напряжением. Прочностные характеристики и электрическая прочность существенно зависят

от метода приготовления образцов композиционных материалов на основе ПЭВД и ультрадисперсных порошков  $Al_2O_3$  и  $AlN$ .

6. Аппретирование поверхности порошков повышает стойкость к растрескиванию композитов при использовании как ультрадисперсных, так и грубодисперсных порошков. Одновременно с некоторым повышением стойкости к растрескиванию грубодисперсные порошки снижают величины механических характеристик и электрическую прочность композитов.

7. Установлено, что наряду с изменениями в структуре полиэтиленовой матрицы порошки влияют на ее термодинамическое состояние. Для композитов наблюдается повышение температур начала и окончания плавления матрицы, уменьшение энтальпии плавления полиэтиленовой матрицы. Максимальное увеличение температур начала (на  $5^\circ C$ ) и окончания плавления (на  $5^\circ-10^\circ C$ ) установлено для композитов ПЭВД+3% ГДП  $AlN$  аппр. и ПЭВД+0,1% УДП  $AlN$  аппр., уменьшение энтальпии плавления максимально составляло 7,3 кДж/кг для композитов ПЭВД+0,75 и 1,5% УДП  $AlN$  аппр. Установленная закономерность связана с уменьшением степени кристалличности полиэтиленовой матрицы.

Модифицирование ПЭВД аппретированными ультрадисперсными порошками нитрида алюминия дает значительное (до 200 раз) повышение величины стойкости к растрескиванию композитов при сохранении на уровне исходного ПЭВД их остальных механических и электрофизических характеристик.

Результаты работы могут являться основой технологии производства композиционных материалов на основе ПЭВД и ультрадисперсных порошков, полученных электрическим взрывом проводников.

#### **Основные результаты работы отражены в следующих публикациях:**

1. Минакова Н.Н., Филиппов П.В. Оценка стабильности электрофизических и механических свойств наполненных полимеров по результатам структурных исследований// Материалы докладов пятой Всероссийской науч.-техн. конференции: "Энергетика: экология, надежность, безопасность" 22-24 декабря 1999 г. - Томск: Изд-во ТПУ, 1999. - С. 79-80.

2. Филиппов П.В., Крюкова И.М. Исследование стабильности свойств ПЭ в крупногабаритной изоляции// Труды VI международной науч.-практ. конференции студентов, аспирантов и молодых ученых: "Современные техника и технологии СТТ'2000" 28 февраля - 3 марта 2000 г. - Томск: Изд-во ТПУ, 2000. С. 329-331.

3. Филиппов П.В., Крюкова И.М. Исследование свойств наполненного полиэтилена// Труды VI международной науч.-практ. конференции студентов, аспирантов и молодых ученых: "Современные техника и технологии СТТ'2000" 28 февраля - 3 марта 2000 г. - Томск: Изд-во ТПУ, 2000. С. 331-333.

4. Филиппов П.В., Сквирская И.И., Шмаков Б.В. Влияние наполнения на свойства полиэтилена// Тезисы докладов девятой международной конференции:

"Физика диэлектриков (диэлектрики-2000)" Том 2. 17 - 22 сентября 2000 г. - СПб.: Изд-во РГПУ им. А.И.Герцена, 2000. С. 151-153.

5. Филиппов П.В., Ильин А.П., Шмаков Б.В. Исследование свойств полиэтилена высокого давления модифицированного порошками нитрида алюминия// Труды второй международной науч.-техн. конференции "Экспериментальные методы в физике структурно-неоднородных конденсированных сред ЭМФ-2001" Том Полимеры, полимерные композиционные материалы: 3-4 октября 2001 г. - Барнаул: Изд-во АГУ, 2001. С. 197-200.

6. Филиппов П.В. Исследование влияния концентрации порошков нитрида алюминия на свойства модифицированного ПЭВД// Труды VIII международной науч.-практ. конференции студентов, аспирантов и молодых ученых: "Современные техника и технологии СТТ'2002" 8 - 12 апреля 2002 г. - Томск: Изд. ТПУ, 2002. - Т.2. С. 99-101.

7. Филиппов П.В., Ильин А.П., Шмаков Б.В., Ушаков В.Я. Влияние ультрадисперсного нитрида алюминия на механические и структурные свойства ПЭВД. 1. Стойкость к растрескиванию, структура// Изв. вузов. Химия и химическая технология. - 2002. Том 45, вып. 5. С. 78-81.

8. Филиппов П.В., Ильин А.П., Шмаков Б.В., Ушаков В.Я. Влияние ультрадисперсного нитрида алюминия на механические и структурные свойства ПЭВД. 2. Основные механические характеристики// Изв. вузов. Химия и химическая технология. - 2002. Том 45, вып. 5. С. 96-99.

9. Способ изготовления крупногабаритных изделий из полиолефинов RU 2199438 С1, МКИ<sup>3</sup> 7 В 29 С 39/02, 39/42. / Филиппов П.В., Шмаков Б.В. - №2002102745/12: Заяв. 28.01.2002: Оpubл. 27.02.2003, Бюл. №6.

10. Филиппов П.В., Шмаков Б.В., Сквирская И.И., Ушаков В.Я., Ильин А.П. Использование ультрадисперсного нитрида алюминия в качестве наполнителя полиэтилена высокого давления// Тезисы VI международной конференции "Физикохимия ультрадисперсных (нано-)систем": 19 - 23 августа 2002 г. Томск. - М.: МИФИ, 2002. С. 311-312.

11. Филиппов П.В., Ильин А.П., Шмаков Б.В., Ушаков В.Я. Исследование влияния наполнителя AlN различной дисперсности на энтальпию плавления и температуру структурных переходов полиэтилена высокого давления// Материалы II Всероссийской научной конференции "Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий" 26 - 28 ноября. Томск: Изд-во ТПУ, 2002. Т 1. С. 317 - 319.

12. Филиппов П.В., Ильин А.П., Шмаков Б.В., Ушаков В.Я. Исследование влияния концентрации ультрадисперсного AlN на энергию активации реакции термического разложения полиэтилена высокого давления// Тезисы II Всероссийской научной конференции "Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий" 26 - 28 ноября. Томск: Изд-во ТПУ, 2002. Т 1. С. 320 - 322.