

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«КАЗАНСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

На правах рукописи



Гайнуллина Алсу Мударрисовна

ПРИМЕНЕНИЕ АСФАЛЬТЕНОВ В КАЧЕСТВЕ НАПОЛНИТЕЛЕЙ
ЭЛЕКТРЕТНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ

2.6.11. Технология и переработка синтетических и природных полимеров и
КОМПОЗИТОВ

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук, профессор
Галиханов Мансур Флоридович

Казань - 2024

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	11
1.1 Полимерные композиционные материалы с добавлением асфальтенов ..	12
1.1.1 Асфальтены.....	13
1.1.2 Структура композиции полимер/асфальтены	16
1.1.3 Физико-механические характеристики композиций полимер/асфальтены	20
1.1.4 Термические свойства композиций полимер/асфальтены.....	22
1.2 Полимерные композиционные материалы с добавлением природных наполнителей	26
1.2.1 Слоистые силикаты.....	27
1.2.2 Структура композиции полимер/наполнитель.....	30
1.2.3 Физико-механические характеристики композиций полимер/наполнитель	32
1.2.4 Термические свойства композиций полимер/наполнитель	36
1.3 Электреты.....	39
1.3.1 Электреты на основе полиэтилена и дисперсных наполнителей.....	41
1.3.2 Электреты на основе полипропилена и дисперсных наполнителей.....	46
1.3.3 Основные области применения электретов.....	52
ГЛАВА 2 ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	57
2.1 Характеристики исходных веществ	57
2.1.1 Полимеры.....	57
2.1.2 Наполнители	59
2.2 Методы изготовления образцов.....	60

2.2.1 Кондиционирование образцов	60
2.2.2 Взвешивание	60
2.2.3 Получение полимерных композиций	60
2.2.4 Получение пленок и пластин методом прессования	60
2.2.5 Обработка образцов в униполярном коронном разряде	61
2.3 Методы исследования наполнителей	62
2.3.1 Инфракрасная спектроскопия	62
2.3.2 Элементный анализ	62
2.3.3 Определение дисперсного состава наполнителей	63
2.4 Методы исследования полимерных композиций	63
2.4.1 Измерение толщины образцов	63
2.4.2 Измерение электретных свойств	63
2.4.3 Измерение токов термостимулированного разряда	64
2.4.4 Измерение показателя текучести расплава	64
2.4.5 Измерение удельного объемного и удельного поверхностного электрического сопротивления	65
2.4.6 Инфракрасная спектроскопия	65
2.4.7 Сканирующая электронная микроскопия	65
2.4.8 Термогравиметрический анализ	65
2.4.9 Термомеханический анализ	66
2.4.10 Измерение прочностных свойств	66
ГЛАВА 3 ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ	67
3.1 Характеристики полимерных композиций с наполнителями на основе высокомолекулярных нефтяных компонентов	67
3.1.1 Исследование структурных характеристик наполнителей	69

3.1.2 Электреты на основе полимерных композиций с нефтяными наполнителями.....	74
3.1.3 Термические свойства полимерных композиций с нефтяными наполнителями.....	92
3.1.4 Физико-механические свойства полимерных композиций с нефтяными наполнителями.....	97
3.2 Характеристики полимерных композиций с монтмориллонитом	101
3.2.1 Характеристики монтмориллонита	102
3.2.2 Электреты на основе полимерных композиций с монтмориллонитом	103
3.2.3 Термические свойства полимерных композиций с монтмориллонитом	113
3.2.4 Физико-механические свойства полимерных композиций с монтмориллонитом	117
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	120
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	122
ПРИЛОЖЕНИЕ	150

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы работы и степень ее разработанности.

Полимерные композиты являются одним из наиболее широко используемых материалов в различных отраслях промышленности. Однако, чтобы улучшить свойства и функциональность полимерных композитов, возникает необходимость в поиске и использовании новых наполнителей. Среди многих аспектов актуальности и необходимости применения новых наполнителей для полимерных композитов можно выделить улучшение электрических, диэлектрических (в т.ч. и электретных) свойств и снижение стоимости материалов: новые наполнители могут быть более доступными и дешевыми, что позволяет создавать полимерные композиты с лучшими свойствами по более низкой цене. Кроме того, новые наполнители могут нести большую экологическую пользу в случае их производства из отходов.

В настоящее время в России добывается и перерабатывается до 80% сернистых и высокосернистых нефтей, имеющие высокое содержание высокомолекулярных поликонденсированных гетероатомных компонентов (до 60%). Большое количество высокомолекулярных компонентов нефти в добываемых тяжелых нефтях, создает необходимость внедрения этих компонентов в различные отрасли промышленности из-за дешевизны и доступности данного материала. Одним из таких направлений, активно исследуемым в последние годы, является введение высокомолекулярных компонентов нефти в полимерную матрицу. Из-за высокого содержания ароматических углеводородов эти наполнители обладают высокой прочностью, жесткостью, термической стойкостью и высокой стойкостью к воздействию окружающей среды, широкий диапазон свойств асфальтенов, дает возможность дополнить свойства полимера свойствами наполнителя. Также, асфальтены рассматриваются как перспективный и недорогой наполнитель для полимерных матриц, из-за схожести их структуры с широко используемыми наполнителями для модификации полимеров: в частности,

строение полиароматического ядра асфальтенов подобно строению графена, а слоистая структура наноагрегатов асфальтенов напоминает структуру монтмориллонита.

Использование асфальтовых наполнителей в производстве полимерных композитов может способствовать развитию науки и технологий, может создавать новые возможности, и открыть новые горизонты для исследований и разработок в области полимерных материалов.

В связи с этим **целью работы** стало получение асфальтенов и модифицированных асфальтенов для создания полимерных композиционных материалов с повышенными эксплуатационными (главным образом электретными) свойствами.

Для достижения данной цели были поставлены следующие задачи:

- получить асфальтены, их производные и изучить их состав, структуру и свойства;
- исследовать влияние различных наполнителей на термостойкость и физико-механические свойства полученных композиций;
- изучить причины изменения электретных характеристик полимерных композиций при наполнении различными частицами и оценить влияние модификации асфальтенов и степени наполнения на уровень и стабильность электретных свойств полимеров;
- сравнить достигаемые эффекты влияния асфальтенов на комплекс свойств полимеров с влиянием традиционных наполнителей.

Объектом исследования являются асфальтены и их сульфированные производные, полимерные пленки на основе ПЭ, ПП и АБС-пластика, и их композиции с различными наполнителями. **Предметом исследования** стали электретные, термические и физико-механические свойства полимеров и композитов.

Научная новизна работы. Впервые обнаружено повышение уровня и термической стабильности электретных свойств полиэтилена, полипропилена

и АБС-пластика при введении высокомолекулярных нефтяных компонентов, происходящее за счет внедрения новых энергетических ловушек инжектированных носителей заряда на границу раздела фаз «полимер-наполнитель» путем химической модификации асфальтенов сульфированием.

Впервые показано сверхаддитивное увеличение термостойкости полиэтилена, полипропилена или АБС-пластика при введении сульфированных асфальтенов из-за их большей устойчивости к термодеструкции.

Теоретическая и практическая ценность работы. Получены доступные и недорогие наполнители для полимерных композиционных материалов. Предложены рецептуры полимерных композиционных материалов с повышенными эксплуатационными свойствами.

Предложена и испытана цокольная плита на основе композиционного материала из полиэтилена высокого давления с 7,5 мас.% асфальтенов. Имеется акт о практическом использовании материала от ООО «Фазенда».

Методология и методы исследования. Проведен сбор и анализ литературных данных, спланированы предварительно обоснованные исследования. Для изучения состава и структуры полученных наполнителей использовали физико-химические методы исследования: элементный анализ, ИК-спектроскопия. Свойства полученных композиций определяли физико-химическими и физико-механическими методами исследования.

Положения, выносимые на защиту:

- получены дисперсные наполнители на основе асфальтенов;
- добавление дисперсных наполнителей на основе высокомолекулярных нефтяных компонентов в матрицу ПЭ, ПП улучшает их термостабильность;
- введение дисперсных наполнителей на основе высокомолекулярных нефтяных компонентов положительно влияет на изменение электретных свойств исследуемых полимеров.

Достоверность и обоснованность результатов и выводов исследования обеспечиваются применением современных и высокоточных экспериментальных методов по исследованию электретного состояния, термических и физико-механических свойств полимеров и их композиций, большим объемом экспериментальных данных, согласованностью полученных результатов с результатами опубликованных работ других исследователей.

Апробация результатов работы. Результаты работы были доложены на VI Международной молодежной научной конференции «Физика. Технологии. Инновации ФТИ-2019» (2019, Екатеринбург), Конференции посвященная 90-летию создания Казанского химико-технологического института и 100-летию образования ТАССР (2020, Казань), VII Международной молодежной научной конференции «Физика. Технологии. Инновации ФТИ-2020» (2020, Екатеринбург), VI Всероссийской научной молодежной школе-конференции «Химия под знаком СИГМА: исследования, инновации, технологии», 2020, Омск), XVII Всероссийской конференции молодых ученых, аспирантов и студентов с международным участием «Пищевые технологии и биотехнологии» (2021 Казань), XV Международной конференции молодых ученых, студентов и аспирантов «Синтез и исследование свойств, модификация и переработка высокомолекулярных соединений», (2021, Казань), VIII Международной молодежной научной конференции «Физика. Технологии. Инновации ФТИ-2021» (2021, Екатеринбург), XXIII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера (2022, Томск), V Международной конференции с элементами научной школы для молодежи «Новые материалы и технологии в условиях арктики», посвященная 125-летию нобелевского лауреата Н.Н. Семенова и 100-летию образования Якутской АССР (2022, Якутск), Международной научно-практической конференции «Глубокая переработка тяжелых нефтей и нефтяных остатков» (2022, Казань), V Всероссийской с международным

участием школе-конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Материалы и технологии XXI века» (2022, Казань).

Проект «Цокольная гидроизоляционная мембрана из композиции полимера и высокомолекулярных компонентов нефти» отмечен дипломом победителя конкурса «50 лучших инновационных идей для Республики Татарстан» 2023 года.

Личный вклад автора заключается в сборе и анализе литературных данных, участии в постановке задач и их дальнейшем решении, в проведении экспериментальных исследований, обсуждении результатов, в формировании выводов по сделанной работе.

Работа выполнена на кафедре технологии переработки полимеров и композиционных материалов Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет».

Публикации. По теме диссертации опубликовано 6 статей в журналах, входящих в международные реферативные базы данных «Scopus» категории Q-3, Q-4, 2 статьи в рецензируемых научных журналах категории K-3, входящих в перечень ВАК Минобрнауки России для размещения материалов диссертации, 2 статьи в рецензируемых журналах, 15 публикаций по материалам докладов в сборниках научных трудов и материалах международных конференций.

Соответствие диссертации паспорту научной специальности.

Диссертационное исследование соответствует п.2 паспорта научной специальности 2.6.11. Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, 3 глав, выводов, списка литературы из 215 наименований и приложения. Работа изложена на 150 страницах, включает 26 таблиц, 39 рисунков.

В первой главе представлен обзор научных статей по композиционным материалам с дисперсными наполнителями, их термические, физико-

механические свойства. Рассмотрены электретные характеристики полимерных композиций с дисперсными наполнителями. Во второй главе описаны объекты и методы исследования. В третьей главе приводятся и обсуждаются результаты исследований по созданию дисперсных наполнителей на основе высокомолекулярных нефтяных компонентов, получению полимерных композитов на основе ПЭ, ПП или АБС-пластика, а также по изучению их электретных, физико-механических и термических свойств. Рассматривается влияния степени наполнения, вида наполнителя на комплекс свойств полимерных композиционных материалов.

ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

В современном мире во многих областях человеческой деятельности на смену природным материалам пришли синтетические, получившие свое широкое распространение за счет более низкой стоимости и большого разнообразия свойств. Другим важным преимуществом синтетических материалов является возможность дальнейшего совершенствования существующих, создание новых материалов и технологий их получения путем подбора сырьевых материалов, их соотношения в сырьевой смеси, называемой композицией, и технологических параметров. Это позволяет оптимизировать свойства синтетических материалов под конкретные условия эксплуатации и расширить возможности их использования путем получения материалов с набором новых технологических и эксплуатационных свойств [1].

Самыми перспективными с точки зрения дальнейшего развития технологий получения и последующего применения являются композиционные материалы или композиты, к которым относятся материалы, состоящие из двух или более компонентов. В последнее время все большее распространение и развитие получают полимерные композиционные материалы (ПКМ), в которых в качестве матрицы выступает полимер в чистом виде или полимерное связующее. Такое распространение ПКМ объясняется большим разнообразием видов полимеров и свойств, которые они передают получаемым композиционным материалам, а также относительно простой технологией переработки и хорошей связующей способностью.

Наиболее общая классификация подразделяет ПКМ на композиционные материалы с терморезактивными (реактопластичными) и термопластичными матрицами. Преимущества и недостатки этих видов матриц и композитов на их основе аналогичны преимуществам и недостаткам реактопластов и термопластов. Реактопласты отличаются более высокими прочностью, теплостойкостью и химической стойкостью, низкой вязкостью, хорошими смачиваемостью и адгезией. Термопласты в свою очередь характеризуются

более высокими ударной вязкостью, трещиностойкостью, более низкими, чем у реактопластов, остаточными напряжениями и химической усадкой, а также возможностью вторичной переработки и отсутствием выделения растворителей. В связи с более высокой прочностью и термостойкостью ПКМ на основе термореактивных матриц находят более широкое применение, особенно в качестве конструкционных материалов. Однако многокомпонентность термореактивных связующих и сложность их переработки в изделия, связанная с ограниченной жизнеспособностью, длительностью процесса отверждения и наличием растворителей, способствовали развитию технологий получения ПКМ на основе термопластичных матриц. В зависимости от степени наполнения современные ПКМ подразделяют на низконаполненные (по одним источникам до 20 мас. % наполнителя, по другим 50-70 мас. % наполнителя) и высоконаполненные (по одним источникам до 95 мас. % наполнителя, по другим 70-87 мас. % наполнителя). ПКМ наполненные дисперсными наполнителями более широко применяются в качестве функциональных материалов в: электротехнических, оптических, фрикционных и антифрикционных, тепло-, звуко- и газоизоляционных изделиях [1].

1.1 Полимерные композиционные материалы с добавлением асфальтенов

Введение наполнителей в полимерные матрицы является перспективным методом улучшения электрических, термических, механических и реологических свойств полимерных композитов [2, 3, 4]. Простота обработки полимеров в сочетании с оптимальными свойствами делают полимерные композиты универсальным вариантом для передовых применений в различных отраслях промышленности, таких как аэрокосмическая, автомобильная и упаковочная [5].

В промышленности полимерных композиционных материалов асфальтены считаются выдающимися наполнителями из-за его низкой стоимости, природного изобилия, экологичности, жесткой молекулярной структуры и химического состава поверхности [6].

1.1.1 Асфальтены

Асфальтены являются самым тяжелым компонентом в сырой нефти, представляющим собой сложную смесь соединений, состоящим из различных молекулярных структур. Тяжелая нефть содержит значительное количество асфальтенов (18-21%), даже после частичной очистки. Асфальтены также естественным образом присутствуют в других углеродсодержащих сырьевых материалах, например, в угле [7]. Для многих производственных задач понимание физической и химической структуры асфальтенов имеет первостепенное значение для различных отраслей промышленности и многих коммерческих предприятий. Поэтому многие исследования были сосредоточены на определении структурных характеристик асфальтенов с использованием различных методов [8].

Несмотря на широкий диапазон молекулярной структуры асфальтенов, для обобщения их структуры были предложены две конкурирующие модели. Эти модели известны как модели «архипелаг» и «остров» [9, 10]. Островные конфигурации в основном содержат центральное одиночное ароматическое или гетероароматическое ядро с непредсказуемыми алкильными цепями; конфигурации архипелага обычно включают более двух слитых ароматических и гетероароматических колец, которые соединяются между собой алкильными мостиками. Преобладающие модели и соответствующие структуры асфальтенов показаны на рисунке 1.1 [8].

До сих пор нет полного понимания взаимосвязи между молекулярной структурой и свойствами асфальтенов из-за огромного разнообразия их молекулярного состава. Однако существуют способы контроля структурных

параметров асфальтенов. Таким образом, использование полярных растворителей при экстракционном фракционировании асфальтенов позволяет выделить их фракции с довольно большими структурными различиями по содержанию конденсированных и алифатических фрагментов и молекулярно-массовому распределению. Другим способом получения асфальтенов с желаемыми структурными характеристиками является их химическая модификация. Асфальтены легко вступают в реакции электрофильного замещения, в частности нитрования, аминирования, а также могут окисляться с образованием карбоксильных групп по периметру поликонденсированного ароматического ядра [11, 12]. Такие модификации обычно сопровождаются прекращением действия алифатических заместителей и уплотнением пространственной поликонденсированной структуры асфальтенов. Выбор условий реакции позволяет получать высококонденсированные структуры молекул асфальтенов с минимальным содержанием алифатических соединений.

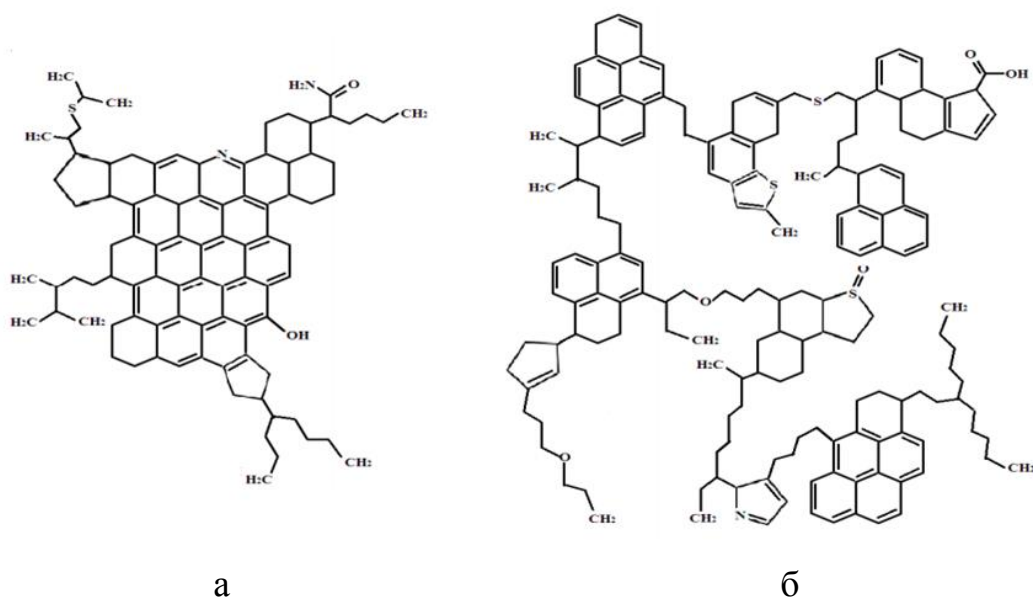


Рисунок 1.1– Молекулярная архитектура асфальтенов.

(а) островная молекулярная архитектура асфальтенов, предложенная О. К. Маллинсом, (б) архипелагная молекулярная архитектура асфальтенов, предложенная О. П. Штраусом

Асфальтены, благодаря своей уникальной селективности и термостабильности, может быть использован в качестве сорбента в методах разделения [13]. Plate-Grill и соавторы [14] получили адсорбент на основе асфальтенов с помощью простого процесса химической модификации нитрованием. Метод газовой хроматографии показал, что нитрование значительно повышает абсорбционную способность асфальтенов для газофазного удаления летучих органических соединений. Это было связано с улучшением дисперсионных и специфических взаимодействий адсорбента, полученного из нитрованных асфальтенов. Производство высокоэффективных и недорогих адсорбентов на основе асфальтенов открывает путь к развитию жидкофазной адсорбции асфальтенами.

Сообщается также, что асфальтены являются потенциальным источником материалов на основе углерода. Следовательно, в этом контексте были предприняты большие усилия с использованием различных методов для синтеза различных углеродсодержащих материалов, таких как активированный уголь [15], углеродные микросферы [16], волокна [17]. Более того, Abdullah и соавторы [18] использовали асфальтены для модификации поверхности частиц оксида железа и глины соответственно. Преимущество этих методов заключается в их экономической эффективности за счет использования дешевых материалов в качестве основы для производства современных и дорогих материалов для различных применений.

В работе [6] нанолистовые материалы на основе асфальтенов продемонстрировали отличные характеристики в качестве электродных материалов для суперконденсаторов. Емкостное поведение углеродных наноллистов оценивали при различных условиях, например, при различных скоростях сканирования. Результаты подтверждают превосходные емкостные характеристики углеродных наноллистов на основе асфальтенов в качестве электродных материалов суперконденсатора. Enayat и др. [19] также продемонстрировали выдающиеся характеристики суперконденсаторов на основе асфальтенов. Авторы оценили производительность суперконденсатора

на основе асфальтовых электродов в двух различных электролитах, т.е. H_2SO_4 и электролитах типа «вода в соли». При этом имеется не только высокая электрохимическая емкость, но также, суперконденсаторы сохранили 89,9% своей емкости после 10 000 циклов, обеспечивая высокую стабильность для устройств накопления энергии.

1.1.2 Структура композиции полимер/асфальтены

Хорошее взаимодействие между наполнителем и полимерной матрицей улучшает дисперсность наполнителя и способность к переносу деформации. Параметр растворимости является своего рода параметром когезии, который описывает взаимодействие между молекулами и используется для прогнозирования совместимости двух материалов. Параметр растворимости Гильдебранда (δ_t) обычно используется для оценки энергий сцепления вещества. Было признано, что материалы с аналогичным значением δ_t проявляют физическое сродство. δ_t [(МПа)^{1/2}] можно разделить на параметры растворимости Хансена (HSP), δ_d [(МПа)^{1/2}], δ_p [(МПа)^{1/2}] и δ_h [(МПа)^{1/2}], где d, p и h относятся к дисперсионным, дипольным взаимодействиям и водородным связям соответственно. Существует коэффициент суммирования между параметром растворимости Гильдебранда и Хансена, как показано в уравнении:

$$\delta_t^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2 \quad (1)$$

Хансен рекомендовал использовать концепцию HSP для характеристики сродства наполнителя и полимера в полимерных композитах и прогнозирования их взаимодействия. В литературе приводятся различные значения HSP для представляющих интерес полимеров и асфальтенов. Принято считать, что значения HSP для полимера зависят от условий эксперимента. Кроме того, HSP, о котором говорится, для асфальтенов,

зависит от условий эксперимента, источника и структуры асфальтенов. Для прогнозирования сродства асфальтенов и полимеров рассчитывается относительная разность энергий (RED), определяемая по уравнению:

$$RED = \frac{R_a}{R_0} \quad (2)$$

Широко распространено мнение, что чем меньше разница между параметрами растворимости нанонаполнителя и полимера, тем лучше качество диспергирования наполнителя в полимере. Предыдущие работы показали корреляцию между морфологией полученных композитов и разницей между параметрами растворимости полимера и наполнителя [20]. HSP для полимеров и асфальтенов может быть нанесен в трехмерном пространстве как центр сферы с радиусом R_0 , который называется радиусом взаимодействия. Значения HSP, используемые для построения сфер HSP.

На рисунке 1.2 показаны сферы HSP для полимеров и асфальтенов и их соответствующее RED значение. Как правило, совместимость между асфальтенами и полимерами чувствительна к изменению параметра растворимости. Когда сферы асфальтенов и полимеров перекрываются, это указывает на то, что два компонента обладают сходными ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями, что приводит к хорошей совместимости между асфальтенами и полимером. Некоторые полимеры, такие как нейлон 66, не имеют никакого или очень незначительного перекрытия со сферами параметров растворимости асфальтенов, что указывает на низкое сродство асфальтенов с нейлоном 66. С другой стороны, параметр растворимости асфальтенов пересекается с ПП, ПС, ПММА, ПК, ПЭ и эпоксидной смолой.

В работе [21] авторы, используя вышеизложенный метод, выявили, что размеры частиц асфальтенов будут увеличиваться с увеличением RED значения полимер/асфальтены. Как сообщается в литературе, когда разница в параметрах растворимости наполнителя и полимера невелика, в полимере наблюдается лучшая дисперсия глины, что демонстрируют

высоконанодисперсные композиты [22]. Другими словами, полимер и асфальтены должны иметь сходные параметры растворимости, чтобы сделать смешивание термодинамически возможным.

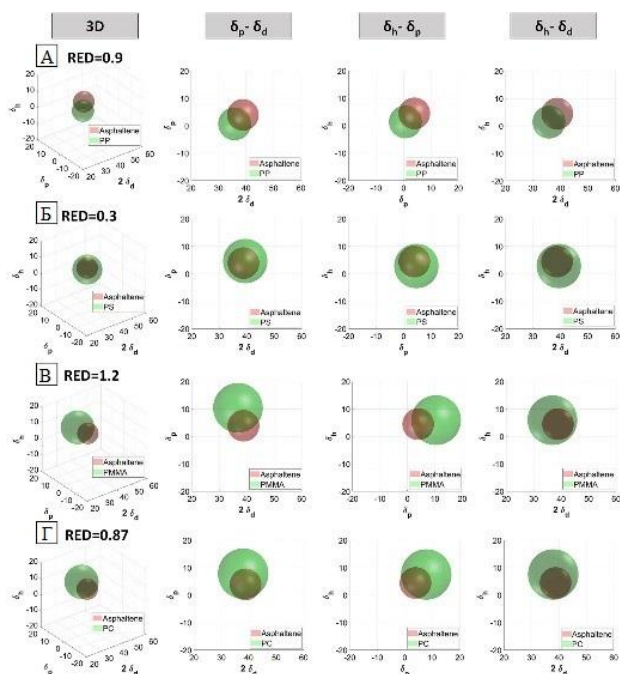


Рисунок 1.2 – Сфера параметра растворимости Хансена (HSP) в 3D-измерениях и соответствующие три вида сферы для (А) ПП /асфальтены, (Б) ПС/асфальтены, (В) ПММА/асфальтены и (Г) ПК/асфальтены

Также Игнатенко В. Я. и др. рассмотрели совместимость асфальтенов с полимерами на примере полистирола. Совместимость асфальтенов с полистиролом оценивали методом лазерной микроинтерферометрии. Асфальтены частично растворимы в полистироле (растворимость асфальтенов в полистироле при 250°C не может превышать 7%) и оказывают на него пластифицирующее воздействие, при этом температура стеклования заметно снижается. Несмотря на частичную совместимость, смешивание расплава не обеспечивает диспергирование всех асфальтенов до наноуровня. В системе, содержащей 5 мас.% наполнителя, основная часть асфальтенов, которые не были растворены в полимерной матрице, присутствует в виде частиц размером до 10 мкм, при этом также присутствуют более крупные агрегаты размером до

30 мкм, но в основном средний размер частиц 4 мкм. С увеличением концентрации асфальтенов наблюдается образование более крупных агломератов. Эти агломераты, тем не менее, не образуют просачивающейся структуры и не усложняют обработку материала [23].

Сродство полимера и наполнителей – не единственный фактор, который контролирует дисперсное состояние наполнителей в полимерах; кинетические параметры, такие как вязкость расплава полимера и время смешивания во время смешивания расплава, являются другими важными факторами, которые значительно влияют на качество дисперсии наполнителя. Во время смешивания расплава наполнителя с любым полимером приложенное напряжение сдвига играет решающую роль в качестве дисперсии, например, в уменьшении размера наполнителя. Более высокая вязкость расплава приведет к более высокому напряжению сдвига на агломератах, что приведет к лучшему качеству диспергирования. В дополнение к высоким напряжениям сдвига, проникновение полимера в наполнитель также влияет на качество диспергирования наполнителей. Например, Kasaliwal G.R. и др. [24] при изучении дисперсного состояния углеродных нанотрубок в полимерной матрице обнаружили, что при увеличении вязкости матрицы улучшается дисперсия наполнителя. Кроме того, они обнаружили, что при постоянной вязкости (достигнутой для двух разных молекулярных масс путем манипулирования скоростью сдвига) низкомолекулярная матрица демонстрирует меньшие агломерации по сравнению с матрицей с более высокой молекулярной массой, и это объясняется лучшей инфильтрацией полимеров с более низкой молекулярной массой. По мнению Eshraghian и др. [21] данная концепция может быть применена и к асфальтовым наполнителям, так как при сравнении размера агломератов асфальтенов и вязкости наблюдается тенденция к уменьшению размера агломерата с увеличением вязкости.

1.1.3 Физико-механические характеристики композиций полимер/асфальтены

Основные исследования по полимерным композиционным материалам с добавлением нефтяных компонентов принадлежат Siddiqui M. N., который в работе [25] рассматривал влияние асфальтенов на полипропиленовые композиции. Значения, измеренные для исходного ПП, аналогичны значениям, указанным для ПП в литературе [26]. Из исследований следует, что предел прочности при растяжении увеличивается от чистого полипропилена до композита ПП с 5 мас. % асфальтенов, а затем уменьшается при увеличении количества вводимого наполнителя до значений, аналогичных чистому ПП. Почти то же самое относится к модулю упругости и удлинению при разрыве. При высоком содержании асфальтенов (т.е. 10 мас.% или 15 мас.%), его диспергирование в полипропиленовой матрице становится более трудным, что приводит к снижению прочности на растяжение и модуля упругости [27]. Материал также становится более хрупким с меньшим удлинением при разрыве. По-видимому, наилучшая адгезия между добавкой и матрицей достигается при относительном количестве асфальтенов, равном 5 мас.% [28].

Что касается полиэтиленовых композиций, то здесь наблюдается аналогичное изменение физико-механических свойств. Также, с повышением количества асфальтенов его диспергирование в матрице ПВД становится более трудным, что приводит к снижению прочности на разрыв [29, 30, 31].

Но при этом обнаружено, что прочность на растяжение и предел текучести не претерпевают каких-либо существенных изменений при добавлении асфальтенов в ПНД. Модуль упругости ПНД увеличивается по мере увеличения концентрации асфальтенов. Это более заметно, при повышении концентрации асфальтенов до 7,5 мас.%, что совместимо с резким снижением показателя относительного удлинения ПНД. По-видимому, наилучшая адгезия между добавкой и матрицей, приводящая к наивысшей прочности на растяжение и пределу текучести, а также максимальной

нагрузке, достигается при количестве асфальтенов, равном 2,5 мас.%. Увеличение прочности на разрыв композита ПЭ с асфальтенами и последующее снижение при добавлении большого количества асфальтенов, вероятно, также связано с увеличением и последующим снижением степени кристалличности [32, 33].

В своей работе Игнатенко В.Я. рассмотрела влияние асфальтенов на полистирольную матрицу. Прочность композиций при растяжении снижается с увеличением концентрации асфальтенов, что, вероятно, связано как с отмеченным пластифицирующим действием, так и с наличием крупных агломератов наполнителя, выступающих в роли концентраторов напряжений. При этом удлинение при разрыве не претерпевает существенных агломератов, которые, тем не менее, не образуют перколяционные структуры и не усложняют переработку материала. Введение асфальтенов в полистирол приводит к снижению прочности материала без существенного изменения удлинения при разрыве. Ухудшение механических свойств может быть связано с наличием неоднородностей в структуре материала, а также с пластифицирующим действием асфальтенов. Подобные композиты можно использовать для изготовления неответственных изоляционных изделий из пенополистирола и полистиролбетона для строительных нужд [23].

В работе [34] Li G. и др. рассматривают изменение механических свойств композиций полистирол-поли (этиленбутилен)- полистирол (SEBS)/асфальтены от количества вводимого наполнителя и его размера. Сетчатый SEBS обладает прочностью на разрыв 6,88 МПа и относительным удлинением 672%. После включения асфальтенов эти два значения заметно возрастают. Эти значения сопоставимы с данными, приведенными в литературе [35, 36]. Результаты ясно указывают на упрочняющий эффект асфальтенов в матрице SEBS. Следует отметить, что дальнейшее увеличение содержания асфальтенов приводит к еще более высокой прочности при растяжении. Но что касается образца, содержащего 20 мас.% асфальтенов, прочность так же возрастает, но относительное удлинение снижается. Это

указывает на то, что подвижность цепи нарушается, когда чрезмерное количество загруженных асфальтенов сшивается и взаимодействует с матрицей SEBS, что приводит к снижению подвижности цепи. Основываясь на этих результатах, можно оценить, что оптимизированное количество загрузки асфальтенов для обеспечения наивысшей ударной вязкости должно находиться в диапазоне от 10 до 20 мас. %.

1.1.4 Термические свойства композиций полимер/асфальтены

Термическая стабильность полимера определяется как способность полимерного материала противостоять воздействию тепла и сохранять свои свойства, такие как прочность, вязкость или эластичность при данной температуре.

Термостабильность полимеров обычно определяется с помощью термогравиметрического анализа (ТГА). Контролируется потеря веса в зависимости от температуры и некоторых характерных температур в виде $T_{x\%}$ (где x потеря массы, например, $x=1\%$, 3% , 5% , 10% , 20% , 50%) определяются по термогравиметрическому (ТГ) профилю. Термическая стабильность полимера во многом зависит от его химической структуры, степени кристалличности и молекулярной массы.

При исследовании влияния асфальтенов на термические изменения полипропилена Siddiqui M. N. и др. было выявлено, что добавление асфальтенов значительно повышает термическую стабильность ПП, что следует из измерений ТГА, где деградация композитов была смещена в сторону более высоких значений. Измерения методом ДСК показали, что, хотя температура плавления почти одинакова, пик кристаллизации смещается к более высоким значениям, что приводит к измеримому улучшению относительной степени кристалличности, обозначая, таким образом, незначительный эффект образования зародышей добавки в полимерной матрице [25, 27, 28].

В другой работе [37] Moradkhani R. и его коллеги рассмотрели термическую стабильность исходного ПВД и композитов ПВД/асфальтены с различными составами. По данным ТГА анализа разложение завершается за один этап во всех различных образцах, и все композиты представляют кривые, сдвинутые в сторону более высоких температурных значений по сравнению с первичным ПВД. Это означает, что все композиты обладают лучшей термостойкостью по сравнению с исходным ПВД. ПВД термически превращается в летучие продукты, оставляя осадок около 2,7% при 600 °С в результате радикально-цепного процесса, начало которого ($T_{2\%}$) и максимальная температура скорости потери веса (T_p) составляют около 422 и 495 °С соответственно. Начальная температура разложения всех композитов смещена в сторону более высоких температур по сравнению с первичным ПВД ($T_{2\%}$), что подтверждает защитную роль асфальтенов в отношении термической стабильности ПВД. Более высокая температура $T_{2\%}$ была зарегистрирована в композиции ПВД с добавлением 2,5 мас.% асфальтенов. Более того, из температур, при которых деградация достигает 50% ($T_{50\%}$), а также там, где появляется пик скорости деградации (T_p), кажется, что наилучшая термостабильность достигается в композициях с 5 и 7,5 мас.% наполнителя [30, 38].

Похоже, что добавление асфальтенов в этих концентрациях образует защитный слой (тепловой экран) вокруг полимера, который задерживает разложение, вызванное нагревом, и действует как тепловой барьер, ограничивающий выделение газообразных продуктов разложения. Кроме того, повышение термической стабильности можно объяснить затрудненной диффузией летучих продуктов разложения асфальтенами в полимерной матрице. Последние образуют извилистые пути, которые препятствуют прохождению летучих продуктов разложения из полимерной матрицы. Относительно остаточной массы (выхода обугливания), было обнаружено, что она составляет около 1 и 56% для первичного ПВД и асфальтенов соответственно. Для композитов, как и ожидалось, выход

обугливания увеличивался с увеличением количества асфальтенов. Исходя из знания выхода обугливания отдельных компонентов, т.е. При значении $C_{\text{HDPE}} = 0,01$ и $C_{\text{asph}} = 0,56$, была предпринята попытка рассчитать теоретический выход обугливания, используя правило смесей и весовые доли ПВД и асфальтенов, $w_{\text{ПВД}}$ и $w_{\text{асф}}$, в соответствии со следующим уравнением:

$$\text{Char yield} = \omega_{\text{ПВД}}C_{\text{ПВД}} + \omega_{\text{асф}}C_{\text{асф}} \quad (3)$$

Полученные результаты в статье согласуются с соответствующими экспериментальными данными. Поэтому наиболее эффективная защита, по-видимому, достигается при количестве асфальтенов, близком к 5 мас.%. Большое количество добавленных асфальтенов (т.е. 15 мас.%) снижает термостойкость композита. Считается, что гомогенная дисперсия асфальтенов приводит к улавливанию улетучивающейся матрицы от попадания в атмосферу. Большое количество асфальтенов образует агломераты, в результате чего получается неоднородная смесь [29].

Обычно механизм термической деградации начинается в местах слабых связей вдоль полимерной цепи после того, как произошел термически индуцированный разрыв. Сообщалось о четырех возможных структурах слабых звеньев в полиэтиленовой цепи, а именно: пероксиды, карбонилы, ответвления цепи и ненасыщенные структуры, причем наиболее доминирующими являются пероксидные группы, образующиеся при приготовлении, хранении и переработке полимера. Хотя случайное расщепление является основным путем разложения полиэтилена, оно также может привести к разветвлению полимерной цепи. Расщепление и разветвление происходят одновременно, что приводит к единому этапу потери массы [33]. Энергии активации, оцененные для всех композитов ПВД/асфальтены, были больше по сравнению с первичным ПВД. Большие энергии активации означают, что реакция более неблагоприятна с

кинетической точки зрения. Таким образом, присутствие наполнителя замедляет термическую деградацию и повышает термостойкость материала. Еще одно указание на то, что добавление асфальтенов служит тепловым барьером, замедляющим кинетику термического разложения композита. Включение большого количества асфальтенов (15%) приводит к получению материала, похожего на первичный ПВД с точки зрения разложения и обладающего более низкой энергией активации по сравнению с исходным ПВД [32].

Термическое разложение полистирола и композитов с асфальтенами рассмотрено в работе [39]. Полистирол показывает один пик разложения, связанный с разложением основной цепи. Температура $T_{10\%}$ для чистого полистирола составляет около $365\text{ }^{\circ}\text{C}$, а при добавлении асфальтенов она увеличивается до $440\text{ }^{\circ}\text{C}$ при добавлении $7,5\text{ мас.}\%$ наполнителя. Дальнейшее добавление асфальтенов так же показывает увеличение значения $T_{10\%}$ по сравнению с чистым полистиролом, но в ограниченной степени. Следовательно, добавление асфальтенов в большей степени так же стабилизирует полистирольную матрицу. Считается, что это связано с взаимодействием асфальтеновых и стирольных компонентов в полимере из-за сходства функциональных групп.

Вторым важным параметром из анализа ТГА является максимальная температура разложения ($T_{50\%}$). Полистирол демонстрирует только одну стадию разложения, соответствующую разрушению полимерной основы. Чистый полистирол имеет максимум деградации ($T_{50\%}$) при температуре около $432\text{ }^{\circ}\text{C}$. При добавлении асфальтенов он показывает увеличение для всех композиций. Среди образцов, композиция с $7,5\text{ мас.}\%$ асфальтенов демонстрирует самое высокое значение $T_{50\%}$ при $450\text{ }^{\circ}\text{C}$. $T_{50\%}$ всех других композиций показали почти одинаковую степень деградации. Следовательно, термостойкость полистирольных композитов улучшилась по сравнению с чистым полистиролом, что выражается в смещении кривой деградации к более высоким температурам. Происхождение этого повышения температур разложения объясняется способностью асфальтенов блокировать

летучие газы, образующиеся при термическом разложении. Соответственно, термическое разложение начинается с поверхности композитов, что приводит к увеличению содержания асфальтенов и образованию «защитного слоя». Эта так называемая «барьерная модель» может хорошо работать для полимеров, образующих обугливание [39].

В работе Волгин И.В. и др. [40] провели компьютерное моделирование полимерных нанокомпозитов с добавлением асфальтенов. Полученные результаты показали, что добавление асфальтенов не приводит к ухудшению теплофизических (T_g) характеристик. Результаты исследования трансляционной подвижности компонентов нанокомпозитов (полимерных цепей и молекул асфальтенов) при повышенных температурах показали, что увеличение массовой доли асфальтенов в системах на основе ПС приводит к повышению подвижности полимерных цепей, что косвенно свидетельствует о пластифицирующем эффекте асфальтенов. Таким образом, результаты работы показали, что использование асфальтенов в качестве наноаппенителя может облегчить создание новых полимерных композиционных материалов, не уступающих по свойствам ненаполненным образцам полимеров.

1.2 Полимерные композиционные материалы с добавлением природных наполнителей

Полимеры редко используются в их первоначальном виде из-за присущих им ограничений, таких как низкая термическая стабильность и слабые механические свойства. Следовательно, они часто подвергаются модификации путем диспергирования неорганических наполнителей, таких как, технический углерод, глина, тальк, древесная мука и карбонат кальция, по всей полимерной основе путем смешивания или компаундирования с получением полимерного композита [41]. Наполнители используются для снижения стоимости продукта (карбонат кальция); улучшения внешнего вида продукта (пигменты); простоты обработки (смазочные материалы); в качестве

защитной добавки для сохранения свойств полимера (антиоксиданты, УФ-стабилизаторы, антистатика и т.д.); и в качестве пластификатора (глина, волокно). В большинстве случаев наполнители включаются в непрерывную полимерную матрицу для достижения лучших свойств, т.е. улучшенных барьерных свойств и огнестойкости (например, технический углерод) [42]. Тем не менее, включение большого количества наполнителей при достижении значительного улучшения свойств композита, может привести к некоторым недостаткам, таким как потеря прозрачности, увеличение веса и объемности композитных материалов, а также появлению хрупкости [43].

Полимеры с использованием глины являются предметом современных исследований в области нанокомпозитов [44]. Они могут быть получены путем внедрения хорошо диспергированных неорганических наноглин в непрерывную полимерную матрицу. Широкое изучение таких композиций обусловлено легкодоступностью, экологичностью и низкой стоимостью глинистых минералов, поскольку для получения нанокомпозита требуется лишь небольшое количества глины. Кроме того, полученные органо-неорганические композиты обладают такими улучшенными свойствами, как прочность на разрыв и модуль упругости, газопроницаемость, воспламеняемость, сохраняя при этом оптическую однородность. Для достижения желаемых свойств в полимерных глинистых композитах необходимо учитывать природу глинистых минералов, подбирать предварительную обработку, используемый полимер и метод обработки [45].

1.2.1 Слоистые силикаты

Слоистые силикаты, используемые в нанокомпозитах, представляют собой природные или синтетические минералы, состоящие из очень тонких слоев, которые обычно связаны противоионами. Их основными строительными блоками являются тетраэдрические листы, в которых кремний

Базовая структура «2:1» с кремнием в тетраэдрических листах и алюминием в октаэдрических листах без какой-либо замены атомов называется пирофиллитом. Поскольку слои не расширяются в воде, пирофиллит имеет только внешнюю площадь поверхности и практически не имеет внутренней [48]. Когда кремний в тетраэдрическом листе заменяется алюминием, полученная структура называется слюдой. Из-за этой замены минерал характеризуется отрицательным поверхностным зарядом, который уравнивается межслойными катионами калия. Однако, поскольку размер ионов калия соответствует гексагональному отверстию, созданному тетраэдрическим слоем Si / Al, он способен очень плотно прилегать между слоями. Следовательно, прослойки разрушаются, и слои удерживаются вместе электростатическим притяжением между отрицательно заряженным тетраэдрическим слоем и катионами калия. Поэтому слюды не набухают в воде и, подобно пирофиллиту, не имеют внутренней поверхности [49]. С другой стороны, если в исходной структуре пирофиллита трехвалентный Al-катион в октаэдрическом слое частично замещен двухвалентным Mg-катионом, образуется структура монтмориллонита, который является наиболее известным представителем группы глинистых минералов, называемых «сметитовыми» или «сметитовыми глинами». В этом случае общий отрицательный заряд уравнивается ионами натрия и кальция, которые существуют гидратированными в промежуточном слое. Особенностью полученной структуры является то, что, поскольку эти ионы не помещаются в тетраэдрический слой, как в слюде, и слои удерживаются вместе относительно слабыми силами, вода и другие полярные молекулы могут проникать между единичными слоями, вызывая расширение решетки [50]. Наряду с монтмориллонитом, гекторит и сапонит являются слоистыми силикатами, которые наиболее часто используются в нанокompозитных материалах [51].

Причиной, по которой этим материалам в последнее время уделяется большое внимание в качестве армирующих материалов для полимеров,

является их потенциально высокое соотношение сторон и уникальные характеристики интеркалирования/отслаивания [52, 53]. Анализ слоистых силикатов показал, что в глинистых минералах существует несколько уровней организации. Мельчайшие частицы, первичные частицы, имеют размер порядка 10 нм и состоят из стопок параллельных ламелей. Микроагрегаты образуются путем бокового соединения нескольких первичных частиц, а агрегаты состоят из нескольких первичных частиц и микроагрегатов [54].

1.2.2 Структура композиции полимер/наполнитель

Известно, что степень дисперсности глины и сила межфазного взаимодействия между армирующей фазой и непрерывной матрицей являются основными факторами, определяющими микроструктуру и свойства получаемых композитов. Природа полимера, степень модификации поверхности и способ изготовления полимерного нанокомпозита сильно влияют на степень диспергирования и интеркаляции глинистых частиц [55]. Из-за этих факторов при смешивании слоистого силиката с полимером могут возникнуть четыре возможные морфологии полимерного композита: композит с разделением фаз (обычный микрокомпозит), интеркалированный, флокулированный и расслоенный нанокомпозит (рисунок 1.4).

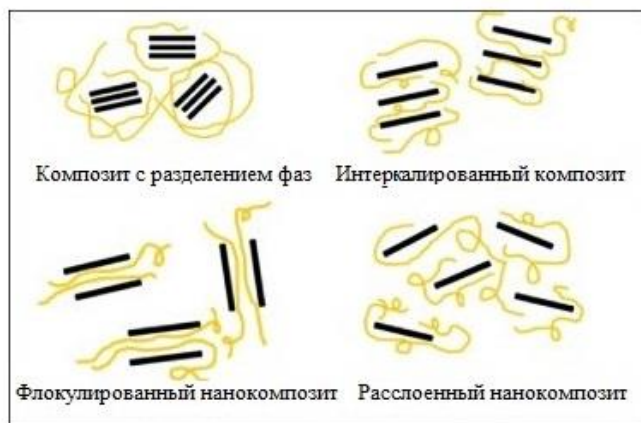


Рисунок 1.4 – Возможные морфологии при диспергировании наполнителей

Композит с разделением фаз получается, когда полимерные цепи вряд ли проникают и интеркалируются в межслойные галереи между слоистыми силикатами. Это объясняется слабым взаимодействием между частицами глины и полимерами, возникающим из-за несовместимости этих двух фаз. В результате между пластинками глины незначительное расстояние, а предпочтительное расположение глиняного наполнителя в полимерной матрице «лицом к лицу» приводит к агломерации глинистого тактоида. Следовательно, он работает просто как обычный композит (в микромасштабе), требуя большой загрузки глины для достижения значительного улучшения их физических свойств [54]. С другой стороны, интеркалированный нанокompозит образуется, когда полимерные цепи успешно мигрируют и проникают в межслойное пространство слоистого силиката, внося значительный вклад в расширение межслойного пространства. Отмечается, что структура слоистого силиката по-прежнему остается в виде регулярной укладки чередующегося слоя глины и полимерной цепочки хорошо упорядоченным образом. В этой структуре расстояние между слоями глины примерно не зависит от соотношения глины и полимера [56]. Очевидно, что эта структура продемонстрировала лучшие свойства, чем композит с разделением фаз при добавлении идентичного количества глины. К сожалению, флокулированный нанокompозит, несколько похожий на интеркалированную структуру, отличается от интеркалированного нанокompозита только в том смысле, что флокуляция появилась из-за гидроксильного взаимодействия между слоями глины.

Между тем, когда глинистые пластинки полностью отделены друг от друга, так что регулярная периодичность глинистых пластинок полностью дезориентирована, такая морфология называется расслаивающимся или расслоившимся нанокompозитом. Полученная микроструктура обусловлена включением полимерных цепей, которые успешно преодолели электростатическое взаимодействие между прилегающими пластинками наполнителя. Следовательно, межслойное расстояние между слоями глины

находится в пределах или более. Благодаря высокому соотношению сторон и сильному межфазному взаимодействию фазы наполнителя с непрерывной матрицей эта структура обеспечивает наиболее благоприятное улучшение взаимодействия по сравнению с интеркалированной структурой. Кроме того, каждая частица глины в расслаивающемся нанокompозите отслаивается на несколько слоев пластинок, что указывает на увеличение количества упрочняющих частиц в непрерывной органической фазе, способствуя максимизации и оптимизации свойств нанокompозита даже при низкой загрузке глины [57, 58]. Однако полностью расслоенная структура не часто достигается в обычной практике.

1.2.3 Физико-механические характеристики композиций полимер/наполнитель

Наполнители играют важную роль в изменении свойств полимеров и снижении стоимости их композитов. В обычных полимерных композитах для улучшения механических свойств полимеров широко используются многие наполнители с размерами в микрометровом диапазоне. Свойства композиций действительно могут быть адаптированы путем изменения объемной доли, формы и размера частиц наполнителя. Дальнейшее улучшение механических свойств может быть достигнуто за счет использования наполнителей с большим соотношением сторон. Логично предположить, что диспергирование наполнителей с размерами на нанометровом уровне, имеющих очень большое соотношение сторон и жесткость в полимерной матрице, может привести к еще более высоким механическим характеристикам.

В работе [59] показано влияние введения наноглины на свойства при растяжении и изгибе термопластичных наноглинистых композитов из АБС, ПП и ПНД. Видно, что свойства этих композитов как при растяжении, так и при изгибе монотонно возрастают с учетом массовой доли наноглины. Замечено, что при включении наполнителя в количестве 5 мас. % увеличение в жесткости

(модуль растяжения) составляет около 25%, 22% и 20% для нанокompозитов АБС, ПП и ПНД соответственно. Также обнаружено, что прочность на изгиб композитов увеличивается примерно в 1,6, 1,3 и 1,2 раза при загрузке 5 мас.% наполнителя для АБС, ПП и ПНД соответственно. Причиной такого изменения, по мнению авторов, может быть выравнивание глины в направлении потока во время формования. Также выявлено улучшение усталостной долговечности, при нагрузке 70% от предела прочности при растяжении, с 5 мас.% наноглины около 65 %, 188 % и 455% для полимеров АБС, ПП и ПНД.

В работе [60] Zhu S. и другие рассматривают влияние глинистого наполнителя на ударную вязкость изотактического полипропилена. Из-за типичной интеркалированной и отслаивающейся структуры механические свойства композитов ПП/глина были значительно улучшены. Введение глины повысило ударную вязкость с надрезом Изод и относительное удлинение при разрыве. Ударная вязкость и относительное удлинение при разрыве нанокompозитов, обработанных надрезом Изод, были в 1,95 и 2,77 раза выше, чем у чистого ПП.

В работе [61] рассматривали изменение механических свойств полипропилена при введении таких наполнителей как монтмориллонит, сепиолит и т.д. Значение модуля Юнга в случае добавления глинистых наполнителей значительно улучшается. Это значительное улучшение механических свойств нанокompозитов авторы объясняют высоким соотношением сторон частиц глин и сильным взаимодействием между гидроксильными группами глин с полимерной матрицей, которые ограничивают подвижность полимерных цепей, степень их свободы и усиливают адгезию между компонентами композита путем образования прочной связи между органической и неорганической фазами [62]. Более того, разница между значениями модуля Юнга всех глинистых композитов зависит от размера частиц глины, что является одним из факторов, которые могут способствовать хорошей совместимости глин при компаундировании из

расплава. При сравнении прочности на разрыв первичных и функционализированных глин наблюдалось значительное повышение значений прочности при растяжении при включении монтмориллонита, галлуазита и сепиолита. В результате функционализации глин значительно улучшаются показатели прочности на разрыв по сравнению с нанокompозитами из чистой глины за счет лучшей дисперсности частиц глины с высоким соотношением сторон и высокой внутренней жесткостью, а также сильного взаимодействия между частицами наноглины и полимерной матрицей, подтвержденного отслаиванием модифицированной глины вдоль экструзии.

В работе [63] рассмотрено влияние кремнезема на механические свойства полимеров. Авторы утверждают, что после добавления частиц кремнезема наблюдается небольшое улучшение механических свойств, таких как прочность при растяжении и ударе, а также относительное удлинение при разрыве. Максимум механических свойств достигается при содержании кремнезема 2,5 мас. % как в обработанных, так и в необработанных наночастицах. Содержание наночастиц выше 2,5 мас. % в полимерной матрице приводит к снижению механических свойств. Такое изменение объясняют повышенной склонностью к образованию агломератов при более высоких концентрациях. Однако также обнаружено, что обработанные частицы, образуют более крупные агрегаты, чем те, которые были не обработаны, несмотря на повышенную адгезию матрицы изотактического полипропилена.

В случае изменения механических свойств полиэтиленталалата (ПЭН) при введении частиц кремнезема авторы указывают на следующее. Модули растяжения композитов, армированных немодифицированными наночастицами кремнезема, увеличивались с увеличением содержания кремнезема, тогда как прочность на растяжение и относительное удлинение снижались. Однако модифицированные стеариновой кислотой композиты ПЭН, армированные наночастицами кремнезема, демонстрировали повышенное удлинение и уменьшение модули растяжения с увеличением

содержания наполнителя, поскольку стеариновая кислота, которая адсорбировалась на поверхности частиц кремнезема толще монослоя, действовавшего как пластификатор на стадии компаундирования из расплава [64].

Wang K. и другие [65] оценили влияние добавления сепиолита при смешивании двух полимеров ПП/АБС. Выявлено что прочность на разрыв, прочность при смешивании и ударная вязкость увеличивались при добавлении 1 мас.% сепиолита в смеси ПП/АБС. Кроме того, в дополнение к продолжающемуся увеличению содержания сепиолита, все механические свойства продолжали увеличиваться по сравнению со смесями ПП/АБС.

В другой статье [66] рассмотрели механические свойства нанокompозита ПНД с сепиолитом. Согласно их исследованию, увеличение модуля упругости при растяжении и изгибе на 40% и 50% было достигнуто при включении 10 мас.% сепиолита. Усиливающий эффект наполнителя в полимерных нанокompозитах, также, зависит от структурных параметров наполнителя, таких как соотношение сторон, форма и ориентация. Таким образом, возможная причина более высоких механических свойств может быть обусловлена присутствием ориентированных волокон сепиолита.

В работе [67] авторы обнаружили, что при содержании наноглины значения прочности на растяжение и модуля упругости АБС увеличились. Согласно приведенным данным, такое изменение авторы объясняют тем, что наноглина обладает более высоким модулем упругости и прочности, что приводит к увеличению прочности и модуля упругости после добавления в образцы АБС наноглины. Кроме того, равномерно распределенная наноглина может ограничить гибкость молекулярной цепи, что приводит к более высокой жесткости и меньшему удлинению материалов.

1.2.4 Термические свойства композиций полимер/наполнитель

Santos K. S. и др. [68] изучили нанокompозиты ПП с монтмориллонитовой глиной (ММТ) и подтвердили, что включение наполнителя приводит к повышению термостойкости, а также способности повышать огнестойкость даже в небольших количествах. Согласно им, в процессе горения образуется обугленный слой, снижающий тепло- и массообмен, уменьшая процессы деградациии полимерной матрицы. В другой работе Golebiewski J. И Galeski A. [69] проанализирована термическая и термоокислительная стабильность нанокompозитов ПП/ММТ. Они использовали два метода термического анализа, дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) и термогравиметрический анализ (ТГА), а также просвечивающую электронную микроскопию (ПЭМ) и исследование кислородопроницаемости. Результаты показывают значительное ингибирование термической деструкции полимерной матрицы в нанокompозитах. Температура деградациии в инертной атмосфере была около 420 °С для нанокompозитов вместо 300 °С для первичного полипропилена. Авторы также подтвердили, что нанокompозиты могут быть менее чувствительными к термическому окислению. Это связано с наличием пластинчатой глины, увеличивающей путь диффузии кислорода или летучих продуктов.

Однако работа Gutiérrez G. и др. продемонстрировали, что монтмориллонитовая глина в нанокompозите полипропилена обеспечивает каталитический эффект, приводящий к необходимому сокращению времени для термического окисления материала. Авторы сообщили, что чем выше содержание монтмориллонита, тем выше концентрация продукта окисления в материале. [70, 71]. Также стоит отметить, что сами по себе наночастицы глинистых минералов известны как превосходные изоляторы и барьеры для массопереноса, поэтому эта добавка может способствовать термической стабильности образцов [72].

При исследовании термических свойств полиэтилена при введении сепиолита обнаружено, что происходит ступенчатая потеря массы с повышением температуры, которая обусловлена потерей адсорбированной воды и высвобождением воды в результате дегидроксилирования [73]. Было замечено, что термическая стабильность композитов выше, чем у исходного полиэтилена. Например, добавление 10 мас.% сепиолита увеличило температуру разложения при потере 50% массы образца на 82 °С. Это может быть связано диспергированием сепиолита в матрице полиэтилена, которые препятствуют потере летучих продуктов, образующихся при разложении. Но при этом для температуры разложения при потере 10% массы образца наблюдается некоторое уменьшение, что может быть обусловлено более низкой начальной температурой разложения сепиолита [66].

В статье [74] изменения термических свойств полиэтилена при введении монтмориллонита рассматривается методом ДСК. Замечено небольшое изменение температуры плавления контрольных образцов ПЭ и ПЭ с монтмориллонитом. Термическая стабильность образцов, содержащих монтмориллонит, незначительно улучшилась с увеличением концентрации глины. Однако можно наблюдать существенное изменение энтальпии плавления для нанокомпозитов ПЭ с модифицированным монтмориллонитом, которое может быть напрямую связано со степенью кристалличности. Диспергированные слоистые силикатные глины действуют как гетерогенный зародышеобразующий агент для полимерной матрицы-хозяина, способствуя образованию большого количества центров зародышеобразования в полимерной матрице. Сканы охлаждения, полученные в термограммах дифференциальной сканирующей калориметрии, которые обеспечивают максимальную температуру кристаллизации и энтальпию кристаллизации, дополнительно подтверждают способность диспергированных слоев модифицированного монтмориллонита к образованию зародышей. Температура кристаллизации расплава ($T_{кр}$) сместилась до значительно более высоких температур с включением частиц модифицированного

монтмориллонита наряду с увеличением энтальпии кристаллизации, что подтверждает снижение степени переохлаждения, необходимой для начала кристаллизации. О таких результатах, также сообщалось в матрице поликапролактана с использованием модифицированного монтмориллонита в качестве нанонаполнителя [75].

В работе [76] рассматривает изменение тепловых свойств и термического разложения АБС при введении монтмориллонита. Критический фактор, такой как коэффициент линейного теплового расширения, оказывает негативное влияние на размеры детали. Полимеры имеют более низкий коэффициент теплового расширения, что приводит к наименьшему или незначительному изменению размеров в зависимости от изменения температуры. Материал АБС часто демонстрирует более высокий коэффициент теплового расширения, что приводит к расслоению. Наблюдается, что коэффициент линейного теплового расширения уменьшается с увеличением содержания наноглины, причиной этому может служить то, что наночастицы действуют как жесткий сегмент, который ограничивает поток полимерной цепи, из-за чего снижается коэффициент усадки. Следовательно, последующая обработка наноглиной может уменьшить скручивание или деформацию. Для исследования термического разложения образцов АБС, и его композиций с наполнителями, был проведен дифференциальный сканирующий калориметрический анализ. Температура стеклования увеличивается с увеличением содержания наноглины. Слой наночастиц действует как изолятор и ограничивает массовый поток, что помогает слегка повысить температуру термического разложения до более высокого уровня, т.е. наноглина придает образцам АБС термостойкость.

В работе [77] были проведены анализы ДСК чистого полиэтилена низкого давления и его нанокompозитов с кремнеземом. Показано, что соответствующие термические свойства (температура плавления, тепловая энтальпия, температура кристаллизации и степень кристалличности) при введении нанонаполнителей в матрицу линейного полиэтилена высокого

давления (ЛПВД) немного снизило температуру плавления (т.е. $T_{пл} = 122,7-120,3$ °С). С другой стороны, температура кристаллизации наряду со степенью кристалличности были увеличены за счет увеличения содержания нанонаполнителя (т.е. $T_{кр}=106-109,1$ °С и $\chi_c=38.4-43\%$). Авторы предположили, что присутствие наночастиц в расплаве полимера может сократить как работу, необходимую для создания новой поверхности, так и размер зародышей для роста кристаллов, и они подтвердили это, используя оптические изображения, которые показывают увеличение числа сферолитов, что означает более высокую плотность зародышеобразования [77].

Влияние кремнезема на кристалличность нанокомпозитов ПВД сильно отличается от такового в отличие от нанокомпозитов ЛПВД. В этом случае нанонаполнители работают в качестве зародышеобразующего агента, и температура кристаллизации имеет незначительное увеличение по сравнению с чистой полимерной матрицей, но процент кристаллизации снижается. Это небольшое уменьшение и ограниченное влияние, которое оказывают нанонаполнители, вероятно, можно объяснить тем фактом, что нанонаполнители препятствуют подвижности цепей ПВД, что, следовательно, замедляет процесс роста кристаллов, вызывая снижение кристалличности [78]. Тем не менее, температурные кривые ТГА чистого ПВД и его нанокомпозита указывают на небольшое улучшение термической стабильности даже при низкой процентной загрузке нанонаполнителей, где температуры начала разложения всех нанокомпозитов ПВД выше, чем у чистого ПВД. Точный механизм еще не до конца понятен [77].

1.3 Электреты

Известно, что поляризация полиолефинового композита электрическим полем высокой интенсивности позволяет получать стабильные электреты [79]. Электрет представляет собой диэлектрический материал, который имеет квазипостоянный электрический заряд или дипольную поляризацию.

Электрет генерирует внутренние и внешние электрические поля и является электростатическим эквивалентом постоянного магнита. С практической точки зрения важно производить материал, обладающий постоянным пьезоэлектрическим эффектом, поскольку такой материал может быть использован, например, в медицине для производства биомедицинских датчиков. Следовательно, необходимо долгосрочное исследование стабильности пьезоэлектрических свойств [80].

Долговечные электреты, которые являются источником электрического поля, могут быть получены не только из неорганических кристаллов или керамики, таких как ЦТС (цирконат-титанат свинца) [81], но и из полимеров подходящей внутренней структуры [82, 83, 84]. Бесспорные преимущества широко используемых полимеров хорошо известны и включают недорогую технологию изготовления, простоту обработки, эластичность и способность различных химических и физических модификаций достигать желаемых запланированных свойств [85]. Однако электретный эффект в типичных синтетических полимерах относительно слаб для практического применения. Поэтому ведутся поиски новых макромолекулярных материалов или способов их модификации, примером которых может служить изготовление гибридных композитов [86, 87].

По своей природе большинство полимеров являются диэлектриками, но постоянный внутренний диполь с электростатическими зарядами может образовываться при постоянном электрическом поле [88, 89, 90]. Полимерные электреты характеризуются большей вязкостью при разрушении, меньшей плотностью и меньшей диэлектрической проницаемостью, чем неорганические электреты. Кроме того, они, как правило, устойчивы к воздействию влажности, химических веществ, окислителей и ультрафиолетового излучения, что расширяет их применение в различных отраслях промышленности [91, 92, 93, 94].

1.3.1 Электреты на основе полиэтилена и дисперсных наполнителей

В настоящее время большое внимание уделяется исследованию электрофизических свойств композитных полимерных материалов, в которых в качестве наполнителей используются различные наноструктурированные материалы, такие как аэросил, нанотрубки, монтмориллонит, диатомит и др. Введение наполнителей позволяет регулировать механические, электрические, оптические свойства полимера, получая материалы с заданными характеристиками. С практической точки зрения среди прочих важны и электретные свойства композитных полимерных материалов. Большое внимание исследователей уделяется изучению способов увеличения стабильности электретного состояния в полимерах и влияния различных факторов на электретные характеристики полимерных материалов. В процессе эксплуатации электретные материалы часто подвергаются воздействию электромагнитных полей, поэтому важно понимать влияние этого воздействия на электретные характеристики полимеров [95].

Среди множества полимеров с потенциальным пьезоэлектрическим свойством полиолефины являются важным составляющим. Эти соединения характеризуются относительно низким модулем упругости и достаточно высокой степенью кристалличности, необходимой для появления пьезоэлектрических свойств [96]. Однако, на самом деле, для получения постоянных электретов требуется выполнение специальной модификации полиолефиновой структуры. Как сообщается в литературе [97, 98], возможны различные способы модификации. Например, пленки могут быть ориентированы (одноосно или двухосно), обработаны коронным разрядом, подвергнуты последующей обработке (при повышенной температуре или давлении), вспенены или наполнены неорганическими соединениями, а также смешены с другими полимерами.

Интенсивность процесса поляризации определяется свойствами полимерной матрицы, наполнителя и структур межфазного слоя среди

компонентов композиции. Поскольку композиция представляет собой систему, включающую две системы, отличающиеся своими сложными электрофизическими свойствами, вполне может происходить процесс межслойной поляризации. Вероятность развития указанных выше физических процессов зависит от условий концентрации поляризации и глубины ловушек в полимерной матрице, а также на межфазной границе полимера и наполнителя. Электротермополяризация композиции, в свою очередь, изменяет ее зарядовое состояние. накопление носителей заряда на межфазной границе изменяет межфазные взаимодействия [99, 100].

В работе [101] исследовали изотермические и термостимулированное поведение электретных пленок ПВД, подвергшихся различным термообработкам (быстрое закаливание (от 134 °С до 11 °С) / постепенное закаливание (от 134 °С до 56°С за 580 с.)). Выявлен спад термостимулированного поверхностного потенциала для исходных и рекристаллизованных образцов, а также что термостабильность электретного заряда улучшилась примерно на 20 °С. Такое изменение объясняется образованием в полимере энергетически более глубоких локализованных состояний или ловушек. Имея более высокую энергию активации, такие ловушки могут удерживать заряды в более широком диапазоне времен и температур. Необходимо отметить, что образование новых ловушек обычно связано со структурными [102, 103] или химическими [104, 105] изменениями в полимере. Рентгеновские дифрактограммы показали, какие изменения происходят в образце ПВД в результате различных режимов рекристаллизации. Выявлено, что рекристаллизация пленок ПВД при медленном охлаждении приводит к увеличению кристаллической фазы в полимере и к некоторому увеличению размера кристаллитов. Такая структурная реорганизация полимера очень мало влияет на электретные свойства. Рекристаллизация путем быстрой закалки приводит к получению образцов с меньшей кристалличностью по сравнению с медленно охлажденными образцами. Однако средний размер кристаллитов значительно

уменьшается, и повышена термостойкость электретного заряда. Феноменологически повышение термостабильности электретного заряда в закаленных образцах ПВД можно объяснить увеличением количества энергетически более глубоких ловушек. Они могут исходить из значительно увеличенной границы раздела между кристаллической и аморфной фазами в пленках с более мелкими кристаллитами. Кроме того, возможно, что некоторые процессы образования цепи при быстрой кристаллизации не будут завершены, что приведет к увеличению числа структурных ловушек.

Также в этой статье рассматривается возможность теоретического расчета и представления процесса спада заряда с использованием модели Симмонса. Сравнение экспериментальных и расчетных данных, показывает, что качественно они совпадают. Однако расчетные кривые имеют несколько более быстрый спад по сравнению с экспериментальными. В модели Симмонса не учитываются какие-либо процессы перезахвата заряда в объеме полимерной пленки. Предполагается, что заряды проходят через толщину пленки за время, намного меньшее, чем время, которое они проводят в поверхностных ловушках. Однако в ПВД возможен повторный захват зарядов в приповерхностных областях.

В статье [106] представили новые результаты, касающиеся композитов на основе двух типов полиэтиленов (ПНД, ПСД), наполненных алюмосиликатом, которые использовались для создания гибких, стабильных электретов. Создание электретов в полимерном композите связано с соответствующим упорядочением макромолекул и морфологией образцов, что неоднократно подчеркивалось в литературе по пьезоэлектрикам [86, 98]. Наличие пустот в заполненном полиэтилене, позволяет накапливать электрический заряд на границе раздела в этой неполярной полимерной матрице. Значение пьезоэлектрического коэффициента для неориентированных образцов обоих типов полиэтилена достигает наибольшего значения при наполнении 5 мас.% наполнителя. Вероятно, это связано с оптимальным распределением частиц наполнителя в полимерной

матрице. В случае содержания наполнителя 10 мас.% могут образовываться более крупные наполнители, что влияет как на ухудшение механических, так и пьезоэлектрических свойств. Ситуация меняется в этих образцах после растяжения, что, безусловно, связано с перегруппировкой частиц наполнителя между параллельно ориентированными полиэтиленовыми макроцепями.

Влияние диатомита на изменение электретных свойств полиэтиленовых пленок рассматривается в статье Гороховатского Ю.А. [107]. Добавление диатомита в полимерную композицию не оказывает существенного влияния на их электретные свойства, так как диатомит, являясь природным минералом, содержит воду, которая может ухудшить электретные свойства композита [108, 109]. Поэтому авторы исследовали образцы, подвергнутые отжигу, в течение 1 ч. при температуре $T = 400$ К, для сокращения количества физически поглощенной воды в структуре композита. Для непосредственного изучения стабильности электретного состояния в композитном полиэтилене, пленки исследованы методом изотермической релаксации потенциала при температуре 343 К.

Добавление диатомита в полиэтиленовые пленки приводит к повышению стабильности. Значительное улучшение стабильности электретного состояния наблюдается для полиэтиленовой пленки с диатомитом после отжига. Т.е., не отожженные пленки композитного полиэтилена с диатомитом не проявляли высокой электретной стабильности. Это подтверждает предположение о том, что основным механизмом ухудшения электретных свойств полиэтилена является присутствие в нем молекул воды. Данное утверждение подтверждается данными ИК-спектра, полученными для исходного полиэтилена с наблюдаемой полосой поглощения в области $1500-1650$ см^{-1} (связанная, с присутствием воды) и ее отсутствием при добавлении диатомита.

В работе [110] аналогично рассматривают воздействие молекул воды в полимерной матрице на электретные свойства, так как вода является катализатором электропроводности в полимерах, поэтому увеличение

количества молекул воды приводит к увеличению электропроводности и, следовательно, к ослаблению стабильности электретов из полиэтилена высокой плотности [111, 112]. В данной статье использование крахмала как наполнителя влечет за собой появление воды из-за превращение крахмала в глюкозу с выделением связанной воды. Решением данной проблемы является добавление аэросила вместе с крахмалом. При этом стабильность полученного электретного материала не просто возвращается к прежнему уровню, а превышает стабильность чистого полиэтилена.

Этот результат, авторы объясняют тем, что на поверхности наполнителя присутствуют силанольные группы. Эти группы поглощают молекулы воды, и частицы аэросила становятся окруженными мембраной, состоящей из гидроксильных групп и воды [113, 114]. Соответственно, уменьшается количество молекул воды в объеме полимера снижается электропроводность и повышается стабильность электретного состояния. При этом токи деполяризации для полиэтилена при введении крахмала не меняются. Но наличие аэросила немного изменяет этот показатель, причиной чему может быть то, что частицы аэросила с силанольными группами на поверхности захватывают протон, что приводит к образованию положительно заряженных групп $[\text{OH}_2]^+$ или теряют протон и становятся отрицательно заряженным $[\text{O}]^-$. Такие частицы ведут себя в электрическом поле как макродиполи. Либо, из-за накопления заряда на границе полимер-наполнитель с последующей его релаксацией. Следовательно, повышение стабильности электретного состояния ПВД с крахмалом/аэросилом является следствием обмена десорбированной водой между аэросилом и крахмалом. Этот процесс не сопровождается взаимодействием молекул воды с ненасыщенными винильными группами полимера, что приводит к значительному снижению скорости генерации носителей заряда. Вода, возникающая при разрушении силанольных групп аэросила, расходуется на гидролиз крахмала с образованием глюкозы. Превращение глюкозы в крахмал сопровождается восстановлением силанольных групп аэросила за счет выделяющейся воды.

Добавление хромата свинца ($PbCrO_4$) образует новые ловушки для электретных зарядов, что, в свою очередь, сильно влияет на электретное состояние композиции. Также установлено, что концентрация и энергетическая глубина данных зарядов сильно влияют на величины электретных зарядов и их время жизни. При увеличении напряженности поля поляризации нанокomпозиции повышается концентрация зарядов, накопленных на границе зарядов между компонентами нанокomпозиции. В процессе поляризации данный эффект может быть связан с перехватом электронов в более глубокие ловушки под действием поляризованного поля высокой интенсивности [115].

Таким образом, было установлено, что введение дисперсных наполнителей в ПНД, в зависимости от их электрофизической природы при относительно низких концентрациях, может привести к повышенной электризации и увеличению остаточного заряда, а также увеличению времени жизни трибоэлектрического состояния. Обнаруженный эффект необходимо учитывать при создании антифрикционных композиционных материалов на основе полимеров, а также материалов с желаемыми электростатическими свойствами. Кроме того, результаты указывают на то, что возможно создание электретного состояния (например, путем термоэлектризации) в полимерных композитах, содержащих электропроводящий дисперсный наполнитель в количестве, недостаточном для образования проводящей цепной структуры [116].

1.3.2 Электреты на основе полипропилена и дисперсных наполнителей

Образование электретов в неполярном ПП связано с его полукристаллической структурой. Изотактический ПП может иметь три кристаллографические структуры: α -моноклинную, β -гексагональную и γ -орторомбическую, ранние рентгенологические исследования [117] показали, что в используемом полимере доминируют t -моноклинные α -кристаллы, а

степень кристалличности образцов, полученных в процессе экструзии, составляла около 70%. Макромолекулярные кристаллиты, обычно в виде свернутых пластинок, встроены в неупорядоченную фазу [118]. Существуют места неоднородности и структурные дефекты, которые ответственны за накопление электрических зарядов, подаваемых в процессе коронного разряда, что приводит к образованию доменов с постоянной поляризацией. Кроме того, в случае композитов с наполнителями идентичного состава, поляризованных в постоянном электрическом поле, пьезоэлектрический эффект был намного больше по сравнению с таковым для композитов ПП, активированных коронным разрядом [117, 119]. Поэтому стоит помнить, что сильное поляризующее электрическое поле вызывает постоянную поляризацию во всем объеме образца – заряд вводится в полимерные пленки и накапливается в неоднородных местах, которые являются результатом присутствия неорганических наполнителей. Напротив, активация с помощью коронного разряда покрывает только поверхность образца и обеспечивает заряд, необходимый для пьезоэлектрического эффекта, только в случае хорошего контакта плоской пленки с активными частицами, излучаемыми электродами. Следовательно, коронный разряд является мягким поляризующим фактором, который не влияет на внутреннюю структуру пленки и пьезоэлектрический эффект слабее, но достаточен для практического использования [80].

Основной проблемой с точки зрения практического применения электроактивных полимеров является получение материалов с постоянной поляризуемостью, которая, в значительной степени, зависит от морфологической структуры и степени кристалличности компонентов. Кроме того, пьезоэлектрические материалы должны характеризоваться надлежащей термостойкостью, что также определяет их полезность в современных технологиях.

Недавно было обнаружено, что в изотактическом ПП можно легко генерировать пьезоэлектрический эффект, который связан с упорядоченной

полукристаллической внутренней структурой полимера [120, 121]. Но при этом трудно предсказать пьезоэлектрические свойства кристаллических полимеров, легированных минеральными наполнителями, на основе временных знаний о пьезоэлектрических материалах. Хорошо известно, что неорганические частицы, введенные в полимерную массу, являются источником носителей заряда и вместе со структурными дефектами могут положительно влиять на образование электретов. Важно, чтобы энергия их захвата была достаточно большой, чтобы сформировать стабильную систему. С другой стороны, слишком большое количество структурных дефектов (например, пустот) может привести к ухудшению механических свойств. Таким образом, наилучший состав композитов с желаемыми свойствами должен быть своего рода компромиссом. Поэтому необходимо измерять пьезоэлектрический заряд и напряжение новых композитов, что позволяет прогнозировать потенциальную полезность изучаемых материалов [117].

Определение способа получения пьезоэлектрических материалов на основе изотактического полипропилена (i-ПП) и выбранного силикатного наполнителя, а также характеристика их свойств, необходимых для применения в электронной промышленности было рассмотрено в работах [119, 122]. Изотактический полипропилен, модифицированный силикатным наполнителем (силликоллоидом Р87), показал лучшие пьезоэлектрические свойства, чем чистый i-ПП, что было вызвано измененной морфологией образцов и более высокой степенью кристалличности. Неорганические минеральные частицы, введенные в полимер, действовали как зародышеобразующие агенты, а также были источником структурных дефектов. В этих композитах пустоты, хорошо распределенные в матрице i-ПП, были местами, где накапливался пьезоэлектрический заряд. Материалы, имеющие такую структуру, характеризуются высокими значениями пьезоэлектрических постоянных и хорошей термостойкостью.

При этом плотности пьезоэлектрического заряда и напряжения, определяемое через несколько дней, систематически уменьшается со

временем для исходного i -ПП. Для композитов значения заряда изменяются незначительно, и эти изменения увеличиваются или уменьшаются в зависимости от заряда, полученного в процессе поляризации. Такие изменения могут быть связаны с неравномерным распределением заряда на поверхности электрета. Такая же зависимость была обнаружена для исследуемого напряжения образца во времени. При этом пьезоэлектрическая постоянная i -ПП, сравниваемая со значением для ПВДФ (в качестве эталона), для композитов на основе ПП и силикатного наполнителя, больше, чем для пленки ПВДФ [123]. Исследования, касающиеся возможности получения композитов на основе ПП, обладающих высокими пьезоэлектрическими постоянными, были предложены ранее другими авторами [124, 125]. В них, повышение значения пьезоэлектрической постоянной наблюдается только при содержании наполнителя выше 23 мас.% с одновременной двуосной ориентацией. Однако эти пленки характеризовались низкими значениями модулей Юнга [98, 126], что делало их возможное применение ограниченными устройствами, в которых могут быть достаточными небольшие значения напряжений материалов (микрофоны, громкоговорители).

В этой работе [119] пьезоэлектрические полипропиленовые композиты с наполнителем имели более высокие значения пьезоэлектрической постоянной (d_{33}), также модуль Юнга для этих композитов немного увеличился по сравнению с исходным ПП. Это может быть вызвано образованием скелетной структуры внутри пустот, что согласуется с полученными изображениями СЭМ поперечного сечения [119]. В присутствии таких пустот процесс деполяризации электретов замедляется из-за более сильного захвата заряда, а также пьезоэлектрические свойства улучшаются за счет специфической структуры пустот.

Схематическое представление поляризованной структуры ячеистого полимера, наполненного алюмосиликатами показано на рисунке 1.5. В результате процесса поляризации (начинающегося с ионизации газа в порах материала) электрический заряд противоположных знаков располагается на

границах фаз в полимерных ячейках (полостях), таким образом, необходимы постоянные диполи для индуцирования, создается пьезоэлектрический эффект. Диполи также могут формировать границу раздела между кристаллической и аморфной фазами полимера [127].

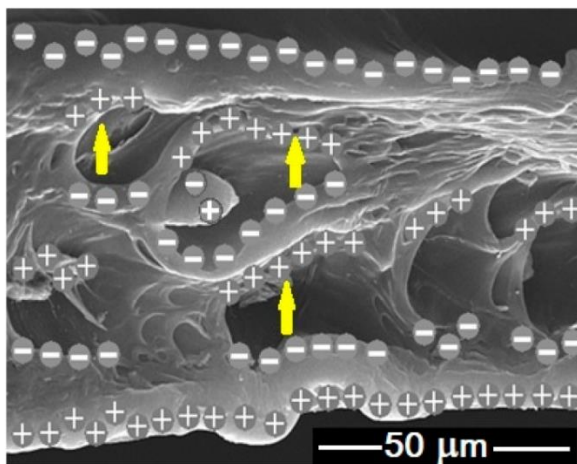


Рисунок 1.5 – СЭМ-изображения поперечного сечения образца

В ячеистой структуре воздушные полости образуют нечто вроде диполя (желтыми стрелками показаны примеры векторов дипольных моментов, возникающих в полостях (рисунок 1.5)), поскольку заряды на их противоположных поверхностях имеют разный знак. Это приводит к образованию макроскопических диполей, которые способствуют замедлению дрейфа зарядов через основную массу материала. Схема, показывающая замедление дрейфа электрического заряда в ячеистых электретах, была представлена Behrendt N. [125] и Mellinger A. [128]. Этот эффект влияет на температуру начала увеличения плотности тока ТСД. Большое значение энергии активации процесса деполяризации, также подтверждает достижение высокой термической стойкости полученных композитных электретов [129].

Влияния оксида циркония (ZrO_2) на пьезоэлектрические свойства полипропилена ранее рассмотрено в статье [130, 131]. После поляризации полипропилена под воздействием коронного разряда заряды накапливаются на поверхностном слое и полимер заряжается гомозарядом. Также очевидно,

что эти заряды исчезают в течение 1,5 суток, и гомозаряды превращаются в гетерозаряды. Было обнаружено, что для нанокompозита ПП с 1% ZrO_2 поверхностный заряд значительно увеличивается, и характер изменения гомо- и гетерозаряда происходит по одним и тем же закономерностям. Дальнейшее увеличение наночастиц ZrO_2 приводит к уменьшению гомо- и гетерозаряда, при концентрации 5 мас.% наночастиц ZrO_2 наблюдается только гомозаряд, но не гетерозаряд. При концентрации ZrO_2 10 мас.% гомозаряд и время жизни достигают своих максимальных значений.

Для прогнозирования стабильности электретенных зарядов и нахождения причин инверсии гомо- и гетерозарядов, а также для изучения механизма их образования использован метод термостимулированной деполяризации (ТСД) [132]. Изучены значения запасенного заряда на границе раздела между компонентами нанокompозита. Установлено, что в процессе поляризации под воздействием коронного разряда на поверхности образца накапливаются заряды, эти заряды создают достаточно большое внутреннее локальное поле, и поляризация наночастиц циркония происходит в поле этих зарядов

Известно, что гомозаряды ответственны за заряды, накопленные на границе раздела фаз нанокompозита, а гетерозаряды ответственны за дипольную поляризацию. По данным ТСД было рассчитано количество гомозарядов и обнаружено, что зависимость плотности гомозаряда от концентрации имеет экстремальный характер и достигает своего максимального значения при 5 мас.% концентрации наночастиц ZrO_2 . При этом увеличение концентрации наполнителя приводит к росту значения ТСД.

Модификация структуры и изменения свойств композитов на основе полимерных матриц в значительной степени зависят от межфазных явлений. Межфазные явления в композитной системе полимер-наполнитель можно разделить главным образом на адсорбцию и адгезию полимерных цепей на поверхности частиц: а) образование химической и физической структуры переходно-межфазных слоев на границе, б) поверхностное натяжение полимера и частиц. Ранее было установлено, что межфазные граничные

условия играют существенную роль в формировании электретного эффекта в порошковых композитах. Невозможно точное определение жесткой границы поверхностной фазы, так как она непрерывно переходит в объемную фазу, но свойства поверхностного слоя идентичны свойствам фазы только при бесконечном удалении от межфазной границы. При этом толщина межфазного слоя увеличивается с увеличением концентрации диоксида циркония в полипропилене и достигает своего максимального значения при концентрациях 5 мас.% ZrO_2 .

В работе [133] были представлены результаты влияния алюминиевого порошка на электретные свойства полипропилена. Содержание наполнителя в полимерной матрице составляло 2 и 4 % по объему. Толщина образцов составляла около 200 мкм. Исследования проводились с помощью термостимулированной и изотермической релаксации поверхностного потенциала. Экспериментальные данные показали, что добавление порошка алюминия к исходному полимеру приводит к улучшению стабильности электретного состояния. Было отмечено, что полипропилен с 2 об.% алюминиевой пудры обладает наилучшими электретными свойствами. Такое улучшение они аргументируют заметными электретными свойствами оксидной пленки, которой покрыты используемые в данном исследовании наполнители.

1.3.3 Основные области применения электретов

Благодаря долговечному электростатическому заряду в направлении толщины слоя, гибкости, экономичности при приготовлении, полимерные электреты стали новыми совместимыми электромеханическими материалами. Наибольшее распространение электреты получили в производстве преобразующих устройств, в узлах трения, системах автоматического управления; в качестве своеобразных аккумуляторов электрической энергии, фильтров с большей эффективностью улавливания загрязняющих частиц, в

медицине. Ниже подробнее рассмотрены наиболее актуальные направления использования полимерных электретов.

Устройства для сбора энергии. Электретные материалы, которые могут накапливать и удерживать заряды полупостоянно от нескольких месяцев до сотен лет, являются ключевым материалом, используемым в электростатическом индукционном генераторе [134, 135, 136]. Электростатический индукционный генератор работает как насос для управления переносом заряда во внешней цепи, который вырабатывает переменный ток [137]. Конструкция электростатического асинхронный генератор может варьироваться от вертикального режима до режима в плоскости: электретный генератор, закрывающий зазор, связанный с изменением ширины зазора; генератор колебаний в плоскости; режим колебаний в плоскости, но содержащий вставку с высокой диэлектрической проницаемостью, которая колеблется внутри воздушного зазора; роторный тип. Способ зарядки полимерной среды и распределение заряда могут отличаться, но все они преобразуют механические движения в электрическую энергию по аналогичному принципу [138]. Как правило, противоположные заряды генерируются на электретном материале и противоэлектроде посредством электростатических взаимодействий, и это приводит к возникновению переменного тока в цепи.

Резкое увеличение количества и разнообразия портативной электроники в последние годы увеличило спрос на гибкие системы хранения данных с высокой плотностью энергопотребления [139]. Следовательно, коммерческие (на основе полимерных электретов) генераторы требуют высокого накопления заряда в диэлектрических материалах. Кроме того, эти генераторы основаны на электростатической индукции, возникающей из-за избыточных зарядов, осажденных на электретах, поэтому наиболее разумная структура материала - это многослойная композитная пленка, которая может накапливать больше зарядов по сравнению с традиционными аналогами с той же толщиной [140, 141].

Растущий спрос на экологически чистую энергию для практических применений требует прорыва в плотности мощности [142, 143]. С этой целью предлагаются электретные генераторы с двумя радиально расположенными мелкими электродами (а именно ротором и статором), которые дополняют друг друга в одной плоскости. Эта конструкция с плоской структурой позволяет собирать энергию с вращающихся поверхностей, демонстрируя беспрецедентную производительность. Следует отметить, что такая рациональная конструкция не только упрощает конструкцию устройства (т.е. стоимость, легкий вес, небольшой объем и проверенная масштабируемость), но также гарантирует превосходную надежность, что делает эти электретные генераторы действительно долговечными и надежными для крупномасштабного производства энергии [144, 145].

Датчики. Стремительное развитие информатики направлено на то, чтобы превратить наше окружение в интеллектуальный мир, поэтому необходимы разнообразные интеллектуальные датчики [146, 147]. В последние десятилетия сообщалось о многих растягиваемых датчиках напряжения/силы, в том числе изоляторах с проводящими добавками в качестве чувствительного слоя [148, 149]. Однако традиционные сенсорные системы должны состоять из батареи для поддержки их работы, что увеличит общую стоимость устройств с учетом внешнего источника питания [150]. Несколько датчиков в зависимости от пьезоэлектрических характеристик полупроводников (например, ZnO) могут упростить конструкцию, такую как эти устройства с автономным питанием, но их низкая механическая способность (т.е. они не могут выдерживать нагрузку выше 5%) все еще ограничивает их применение в растягиваемой электронике [151, 152]. В последнее время датчики на основе электретов, использующие электростатический эффект, открыли альтернативный путь для автономных сенсорных систем в будущем. Кроме того, полимерные электреты обладают многими свойствами, сильно отличающимися от датчиков на твердой основе, то есть их пьезоэлектрические коэффициенты значительно выше, чем у

других неорганических материалов, поэтому их легко можно использовать в искусственной электронной оболочке, которая имитирует человеческие органы для восприятия неизвестной среды [153, 154, 155].

Полевые транзисторы. Современные электронные продукты основаны на большом количестве логических элементов (например, транзисторов), и их дальнейшее развитие в первую очередь обусловлено потребностью рынка в быстрых, но недорогих методах хранения большего количества информации [156, 157]. В последние десятилетия органическим материалам уделялось значительное внимание в области исследований и разработок из-за их легкого веса, технологичности, гибкости и возможностей, а также возможности печати повсеместных компонентов на пластиковых подложках [158, 159]. До сих пор было задокументировано много новых логических устройств, изготовленных из органических или полимерных материалов, которые условно делятся на резисторные, конденсаторные и транзисторные типы. Органические полевые транзисторы (ОПТ) привлекают наибольшее внимание к дополнительным энергонезависимым запоминающим устройствам из-за их неразрушающего считывания и доступная интеграция в стандартный процесс производства микросхем [160]. Функциональность устройства основана на слое хранения заряда между полупроводниковым каналом и затворным слоем. Во время работы ОПТ сильное электрическое поле, индуцируемое поперек полимерной электретной пленки, вызывает поток заряда из полупроводникового канала к границе раздела диэлектрика. Заряды в основном осаждаются на органической стороне, а суммарные заряды в полимере разъединялись как дополнительный «затвор» для сдвига порогового напряжения (V_t) [161]. Тем не менее, все еще технически сложно снизить рабочее напряжение без утечки затвора в полимерных электретных транзисторах для стабильного накопления заряда, поскольку требуется более высокое напряжение программирования, чтобы генерировать существенный сдвиг напряжения при комнатной температуре, но при этом избежать синхронного напряжения считывания.

Биомедицина. Одной из серьезных проблем является то, что воздух, которым мы дышим сегодня, сильно загрязнен различными загрязняющими веществами (частицами) в окружающей среде, в том числе сажей, угольной пылью, табачным дымом, пылью, пыльцой и бактериями. Таким образом, крайне важно предотвратить попадание этих загрязняющих веществ в дыхательную систему человека, что является важной проблемой гигиены труда. Фильтрация считается одним из эффективных способов сделать это, в дополнение к мокрой очистке и электростатическому осаждению. Доступные сегодня фильтрующие материалы способны удалять частицы из загрязненного воздуха; стоит отметить, что частицы размером 1-100 нм более вредны для здоровья по сравнению с более крупными (субмикронного или микронного размера) [162].

Большинство доступных фильтров для фильтрации воздуха изготавливаются из фильтрующих материалов, состоящих из волокон, среди которых значительная часть известна как полимерные электретные фильтры (т.е. волокнистые фильтры, состоящие из диэлектрических материалов). После зарядки при контакте или под воздействием внешнего электрического поля был разработан квазипостоянный электрический заряд, который превращает эти элементы в электретные фильтры. В этих электретных фильтрах обнаруживается микроскопический биполярный заряд, но волокна имеют очень низкий суммарный макроскопический заряд [163]. Эти эффекты приводят к увеличению электростатического притяжения между волокнами и частицами в воздухе и, следовательно, эффективности улавливания частиц этими фильтрами.

ГЛАВА 2 ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Характеристики исходных веществ

2.1.1 Полимеры

Полиэтилен марки PE5118QM (ТУ 2211-145-05766801-2008) является продуктом газофазной полимеризации этилена, в присутствии комплексных металлоорганических катализаторов, производства ПАО «Нижнекамскнефтехим». Стабилизирован с использованием антацида, антиоксиданта, термостабилизатора и диспергатора. Характеристики ПЭ представлены в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Характеристики полиэтилена

Марка	PE5118QM
Химическое название	Сополимер этилена с бутеном-1 и гексеном-1
Плотность, г/см ³	0,916-0,920
ПТР (при 190°С и 2,16 кг), г/10мин	2,5-3,5
Модуль упругости, МПа	120
Предел прочности при растяжении, МПа	30
Относительное удлинение при разрыве, %	500-900

Полипропилен марки PP4215M (EP1X35F) (ТУ 20.16.51-136-05766801-2015) (таблица 2.2) является продуктом сополимеризации пропилена и этилена, в присутствии комплексных металлоорганических катализаторов. Обладает повышенной долговременной термостабильностью, стойкостью к термоокислительной деструкции в процессе производства ПП. Содержит в рецептуре стабилизации высокоэффективный стабилизатор, антистатик, нуклеатор. Область применения: для производства упаковки и деталей для

автомобилестроения методом литьевого формования, изделия, контактирующие с пищевыми продуктами.

Таблица 2.2 – Характеристики полипропилена

Марка	PP4215M(EP1X35F)
Химическое название	Сополимер пропилена и этилена
Плотность, г/см ³	0,9
ПТР (при 230°C и 2,16 кг), г/10мин	7,0-10,0
Модуль упругости при изгибе, МПа	1050
Предел прочности при растяжении, МПа	29
Относительное удлинение при разрыве, %	не менее 500

Акрилонитрилбутадиенстирол (АБС) марки ABS 2332 (ТУ 2214-159-05766801-2011) литьевая марка общего назначения с высокой текучестью, сочетает хорошую ударную прочность с превосходным глянцем. Применяется в производстве мелких и крупных изделий бытовой техники, в пылесосах, игрушках, телефонах и бытовой электронике. Марка выпускается только натурального цвета, без добавок и красителей. Характеристики АБС представлены в таблице 2.3.

Таблица 2.3 – Характеристики АБС

Марка	ABS 2332
Химическое название	Полимер проп-2-еннитрила с бута1,3-диеном и этенил-бензолом
ПТР (при 220°C и 10 кг), г/10мин	60
Модуль упругости при изгибе, МПа	2350
Предел прочности при растяжении, МПа	45
Относительное удлинение при разрыве, %	20
Прочность при изгибе, МПа	69

2.1.2 Наполнители

В качестве наполнителей были использованы высокомолекулярные компоненты нефти – асфальт (Ат), асфальтены (А), модифицированные (сульфированные) асфальтены (SA) и монтмориллонит (ММТ).

Асфальт – промышленный остаток пропан-бутановой деасфальтизации гудрона ОАО "АНК "Башнефть" (Нефтеперерабатывающий комплекс (Башнефть-Новыйл)).

Асфальтены экстрагировали из гудрона, производимого ОАО "ТАТНЕФТЬ", путем осаждения с использованием 20-кратного избытка гексана с последующей фильтрацией и экстракцией гексаном от совместно осажденных смол и масел в аппарате Сокслета.

Сульфирование асфальтенов проводили следующим образом. Порция асфальтенов (1 г) растворяли в 100 мл бензола до полного растворения и образования гомогенного раствора. Затем заливали 10-кратный избыток серной кислоты, концентрированной по массе, и сульфирование проводили при температуре 80 °С в течение 4 часов. После этого добавляли избыток воды, продукт отфильтровывали и высушивали.

Монтмориллонит – широко распространённый глинистый минерал из группы смектитов подкласса слоистых силикатов. Химический состав непостоянный, зависит от варьирующего содержания воды. По анализам чистых разностей устанавливаются следующие колебания (в %): SiO₂ – 48-56, Al₂O₃ – 11-22, Fe₂O₃ – 5 и более, MgO – 4-9, CaO - 0,8-3,5 и более, H₂O – 12-24. Кроме того, иногда устанавливаются K₂O, Na₂O и др.

2.2 Методы изготовления образцов

2.2.1 Кондиционирование образцов

Кондиционирование образцов перед испытанием проводили согласно ГОСТ 13523-78, в изолированном помещении, с относительной влажностью 50 ± 2 % и температурой воздуха 23 ± 1 °С.

2.2.2 Взвешивание

Для взвешивания гранулированных полимеров и порошкообразных наполнителей использовались технические весы AND HL-100. Компоненты для получения композиции были чистыми, без инородных включений. Каждая навеска взвешивалась не менее трех раз.

2.2.3 Получение полимерных композиций

Приготовление композиции осуществляли в расплаве на лабораторной станции (пластограф) «Plastograph EC» фирмы «Brabender» с регулируемым электрообогревом при температуре 180 °С (ПЭ и ПП), 220 °С (АБС) и скорости вращения роторов 50 – 150 об/мин в течение 300 сек.

2.2.4 Получение пленок и пластин методом прессования

Образцы в виде пленок и пластин изготавливали методом прессования на гидравлическом прессе Gotech GT-7014-N10C в соответствии с ГОСТ 12019-66.

Технологические параметры прессования: температура прессования 190 °С (ПЭ и ПП), 230 °С (АБС), давление прессования 15 МПа, время

предварительного нагрева 5 мин, время выдержки под давлением 3 мин, время охлаждения – 5 мин.

Навеску полимерной композиции помещали в пресс-форму, которая представляет собой рамку, помещенную между отшлифованными пластинами, и имело внутренние размеры, соответствующие размерам образца.

2.2.5 Обработка образцов в униполярном коронном разряде

Образцы полиэтилена и полимерных композиций, предварительно нагретые до температуры: 90-100 °С, помещали в коронирующую ячейку с электродом, состоящим из 196 заостренных игл, равномерно расположенных на площади 49 см² в виде квадрата. Коронирующее устройство представлено на рисунке 2.1. Процесс осуществлялся следующим образом: с помощью генератора высокого напряжения 1, подсоединенного к ячейке, на коронирующий электрод 2 в соответствии с рисунком 2.1 подается высокое напряжение (30 кВ) отрицательной полярности. Расстояние между образцом 4 и электродами 2 составляет 2 см. По истечении времени поляризации (30 секунд) генератор выключали, образцы снимаются с заземленного нижнего электрода 3 с помощью пинцета.

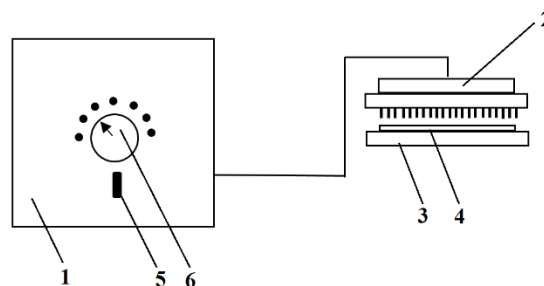


Рисунок 2.1 – Схема коронирующей установки:

- 1 – генератор высокого напряжения; 2 – система коронирующих электродов;
3 – нижний электрод; 4 – образец; 5 – тумблер включения-выключения генератора; 6 – регулятор подаваемого генератором напряжения.

2.3 Методы исследования наполнителей

2.3.1 Инфракрасная спектроскопия

Инфракрасные (ИК) спектры исследуемых соединений были зарегистрированы в интервале 4000-400 см⁻¹ на ИК Фурье-спектрометре Vector-22 (Bruker) с оптическим разрешением 4 см⁻¹. Образцы готовили в виде таблетки с KBr (Acros Organics 206391000). Спектры обрабатывали и были проанализированы с использованием программного обеспечения OPUS Version 6.5 (Bruker Optik GmbH). Для исследования структурного и группового состава образцов были рассчитаны спектральные коэффициенты: Ал = D₁₄₅₀/D₁₆₀₀ (алифатичность), Ар = D₁₆₀₀/D_{720 + 1380} (ароматичность), Кн = D₁₆₀₀/D_{740 + 860} (конденсированность), Ок = D₁₇₀₀/D₁₆₀₀ (окисленность), Ос = D₁₀₃₀/D₁₆₀₀ (осерненность), Гд = D₃₄₂₅/D₁₆₀₀ (гидроксильность).

2.3.2 Элементный анализ

Элементный состав образцов определяли на анализаторе CHNS-O Euro EA3028-НТ-ОМ (EuroVector). Элементный CHNS-O анализатор EuroEA3000 выполнен в виде единого блока, в котором можно условно выделить три зоны:

1. Автосэмплер;
2. Реакторный блок / нагревательная печь (печи);
3. Термостат колонки / ГХ колонка / детектор.

Перед проведением анализа исследуемые образцы загружали в автосэмплер (1). После запуска очередного анализа заданной серии образец из автосэмплера попадает в реактор (2), представляющий собой кварцевую трубку, заполненную смесью катализаторов, находящуюся при высокой температуре. В режиме сгорания (для определения элементов С, Н, N, S) в реактор подается определенный объем кислорода. Продукты сгорания подвергаются химическим / адсорбционным преобразованиям и в виде смеси

индивидуальных компонентов (углерод в виде CO_2 , водород в виде H_2O , азот в виде N_2 , сера в виде SO_2 и кислород в виде CO) поступают на вход хроматографической колонки (3). После разделения индивидуальные компоненты определяются при помощи высокочувствительного катарометрического детектора. Полученные количества компонентов автоматически (с применением результатов градуировки) пересчитываются в массовую долю определяемых элементов.

2.3.3 Определение дисперсного состава наполнителей

Дисперсный состав определяли на лазерном анализаторе размеров частиц «Horiba LA-960A2». При подготовке образцов А и SA (для их предварительного деагломерирования) использовался этиловый спирт 95%.

Удельную поверхность образцов определяли на анализаторе площади поверхности и размера пор «Nova 1200e».

2.4 Методы исследования полимерных композиций

2.4.1 Измерение толщины образцов

Толщину полимерных композиционных материалов в виде пленок и пластин измеряли микрометром с ценой деления 0,01 мм по ГОСТ 6507-90. Проводились измерения на 3-5 участках каждого образца. Погрешность прибора для измерения толщины образцов не более 0,01 мм или 2%.

2.4.2 Измерение электретных свойств

Измерение электретных характеристик проводили на приборе ИПЭП-1. Принцип действия измерителя основан на методе периодического экранирования приемного электрода. Для этого используется вращающийся (с помощью двигателя) заземленный экран (заслонка), который периодически

закрывает приемный электрод от электростатического поля. Напряжение на приемном электроде периодически изменяется от нуля (когда электрод закрыт) до значения пропорционального потенциалу данной точки (когда электрод открыт).

Измеряли следующие электретные характеристики:

- $V_{\text{э}}$, кВ – потенциал поверхности заряженных объектов;
- E , кВ/м – напряженность электростатического поля;
- $\sigma_{\text{эф}}$, мкКл/м² – поверхностная плотность электрических зарядов.

2.4.3 Измерение токов термостимулированного разряда

Для измерений значений термостимулированной релаксации поверхностного потенциала (ТСРПП) использовали датчик Кельвина (электростатический вольтметр, модель 341, TREK Inc., Нью-Йорк, США) и нагревательную пластину с регулируемой температурой, которую измеряли с помощью платинового резистора, вставленного в пластину. Измерения ТСРПП проводились со скоростью нагрева 3,0 К/мин на образцах, поляризованных в контролируемом сеткой коронном разряде (+12 кВ, потенциал сетки – 2,0 кВ, время поляризации 30 с.) в окружающей атмосфере.

2.4.4 Измерение показателя текучести расплава

Измерение показателя текучести расплава полимера и композиций проводили согласно ГОСТ 11645-73 на вискозиметре ИИРТ-5.

При методе многократного продавливания, фиксировали показатели ПТР при одно-, трех- и пятикратном продавливании полимеров и композиций через прогретый капилляр.

2.4.5 Измерение удельного объемного и удельного поверхностного электрического сопротивления

Измерение и расчет удельного объемного ρ_v и удельного поверхностного ρ_s электрического сопротивления образцов проводили в соответствии с ГОСТ Р 50499-93, с помощью измерительной ячейки на тераомметре Е6-13.

2.4.6 Инфракрасная спектроскопия

Инфракрасные спектры снимали методом многократного нарушенного полного внутреннего отражения (МНПВО) на Инфракрасном Фурье-спектрометре «Инфралюм ФТ – 08» согласно ГОСТ Р 57941-2017.

2.4.7 Сканирующая электронная микроскопия

Для оценки морфологии поверхности использовали растровый электронный микроскоп Hitachi Tabletop Microscope TM-1000 с твердотельным детектором обратно рассеянных электронов при ускоряющем напряжении 15 кВ.

2.4.8 Термогравиметрический анализ

Термограммы образцов снимались на термогравиметрическом, дифференциальном термическом анализаторе STA 6000 (PerkinElmer, США) при скорости нагрева 3 °С согласно ГОСТ 29127-91 (ИСО 7111-87).

2.4.9 Термомеханический анализ

Для определения температурных изменений выбранных материалов, снимали термомеханические кривые на приборе ТМА 402F по ГОСТ 32618.1-2014 (ISO 11359-1:1999), позволяющие определить температуры расплава указанных образцов в температурном интервале от 30 до 220 °С, с прикладываемой нагрузкой 1 Н и скоростью нагрева 5 °С/мин.

2.4.10 Измерение прочностных свойств

Предел прочности на разрыв (σ_p) и удлинение при разрыве (ϵ) композиций определяли в соответствии с ГОСТ 11262-2017 (ISO 527-2:2012) на разрывной машине TEST.

Твердость по Шору D измеряли согласно ГОСТ 24621-2015.

ГЛАВА 3 ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

3.1 Характеристики полимерных композиций с наполнителями на основе высокомолекулярных нефтяных компонентов

Полимерные материалы обладают рядом свойств, важных для практического применения. Они имеют небольшой удельный вес, легко обрабатываются и химически инертны. Большинство полимеров являются изоляторами, поэтому они широко используются в качестве диэлектриков и изоляционных материалов. Есть возможность перевести диэлектрические полимеры в электретное состояние – получить электрет. Электреты могут длительное время генерировать постоянные относительно сильные электрические поля без дополнительных источников питания и высоковольтных преобразователей [52].

Ранее была показана возможность создания электретных материалов с ярко выраженным электретным эффектом на основе крупнотоннажных полимеров. Это достигается созданием полимерных композиционных материалов на основе термопластичных полимеров с 2-6 мас.% дисперсных наполнителей различной природы. В подобных системах были обнаружены высокоэнергетические ловушки захвата инжектированных носителей заряда в полимерных композиционных материалах, разрушающиеся только при температурах выше температур плавления (текучести) полимеров [161]. Однако влияние природы поверхности наполнителя на подобное влияние изучено не было.

В последние годы в качестве потенциальных наполнителей для полимерных композитов внимание исследователей стали привлекать асфальтены – органические соединения, которые содержатся в нефти и являются одним из ее основных компонентов [21, 23, 25, 30, 34, 165].

Достоинства асфальтенов:

- низкая стоимость: асфальтены являются побочным продуктом нефтедобывающей отрасли и часто доступны по низкой цене, что может снижать затраты на производство полимерных композитов;

- повышение прочностных характеристик: асфальтены могут улучшить прочность, устойчивость к ударам и износу полимерных композитов, что делает их подходящими для использования в различных областях, таких как автомобильная промышленность и строительство;

- улучшение теплопроводности: асфальтены могут повысить теплопроводность полимерных композитов, что может быть важным при создании материалов, используемых в теплопередающих системах или электронике;

- улучшение электрических свойств: асфальтены могут улучшить электрические, диэлектрические (в т.ч. электретные) свойства полимерных композитов, что открывает новые возможности для их применения в электротехнике.

Однако у асфальтенов есть и недостатки:

- непостоянный состав: состав асфальтенов может варьироваться в зависимости от их происхождения и условий добычи нефти, что может затруднить установление однородности и предсказуемости свойств асфальтенов в полимерных композитах;

- сложность диспергирования: асфальтены могут иметь высокую вязкость и низкую совместимость с полимерами, что может затруднять их равномерное распределение в матрице полимерных композитов;

- негативное влияние на экологию: производство и использование асфальтенов может иметь негативное воздействие на окружающую среду и здоровье людей из-за возможного содержания в них тяжелых металлов и других вредных веществ.

Актуальность асфальтеновых наполнителей для полимерных композитов вызвана:

– снижением стоимости: асфальтеновые наполнители могут быть более доступными и дешевыми, что позволяет создавать полимерные композиты с лучшими свойствами по более низкой цене;

– расширением области применения: асфальтеновые наполнители могут создавать возможности для использования полимерных композитов в новых отраслях промышленности, таких как электроника, строительство и другие;

– инновационным потенциалом: использование асфальтеновых наполнителей способствует развитию науки и технологий и может создавать новые возможности и открыть новые горизонты для исследований и разработок в области материалов и инженерии.

Асфальтены можно рассматривать как перспективный и недорогой наполнитель для полимерных матриц, схожий со структурой с широко используемыми наполнителями для модификации полимеров: строение полиароматического ядра асфальтенов подобно строению графена, а слоистая структура наноагрегатов асфальтенов напоминает структуру монтмориллонита [165].

Известно, что полимерные композиции с добавлением асфальтеновых наполнителей, обладают повышенной термостойкостью и улучшенными эксплуатационными свойствами [21, 25, 33], также асфальтены могут применяться в качестве материала с широким диапазоном электропроводящих и донорно-акцепторных свойств [166], поэтому целесообразно рассмотреть асфальтены в качестве наполнителя для улучшения электретных характеристик полимеров [167].

3.1.1 Исследование структурных характеристик наполнителей

Для сравнения гудрона, из которого были получены асфальтены (А), и промышленного остатка пропан-бутановой деасфальтизации гудрона (Ат) был проведен компонентный и элементный анализ продуктов, результаты которого приведены в таблицах 3.1 и 3.2. Модификация асфальтенов приводит

к значительному увеличению серы и кислорода, которые преимущественно находятся в составе сульфокислотных и карбоксильных групп, располагающихся по периметру полиароматических ядер [11].

Таблица 3.1 – Компонентный состав нефтяных образцов

Показатель	Асфальт	Гудрон
Содержание масел, мас.%	51,0	62,0
Содержание смол, мас.%.	33,6	28,0
Содержание асфальтенов, мас.%.	15,4	10,0

Таблица 3.2 – Элементный состав нефтяных наполнителей

Образцы	Содержание, мас.%					Н/С**
	С	Н	N	S	O*	
Ат	83,78	9,62	0,25	5,17	1,18	1,38
А	85,07	7,80	2,04	2,47	2,62	1,10
SA	61,06	4,60	0,80	9,72	23,82	0,90

*содержание кислорода рассчитывали как разницу между 100% и суммой концентраций других элементов.

** соотношение водорода к углероду с учетом атомных масс.

Для характеристики структурно-группового состава нефтяных объектов использовался метод ИК-спектроскопии с расчетом спектральных коэффициентов (СК) (таблица 3.3). Они позволяют оценить изменения в структуре углеродного скелета и в функциональных группах. В ИК-спектрах (рисунок 3.1) немодифицированных асфальтенов регистрируются полосы поглощения, относящиеся к алифатическим валентным (2924 и 2858 см^{-1}) и деформационным (1455 и 1376 см^{-1}) колебаниям СН, валентные С=C (1602 см^{-1}) и деформационные ($864-757\text{ см}^{-1}$) колебания в ароматических кольцах и гетероциклах, валентные колебания S=O (1030 см^{-1}) [168, 169].

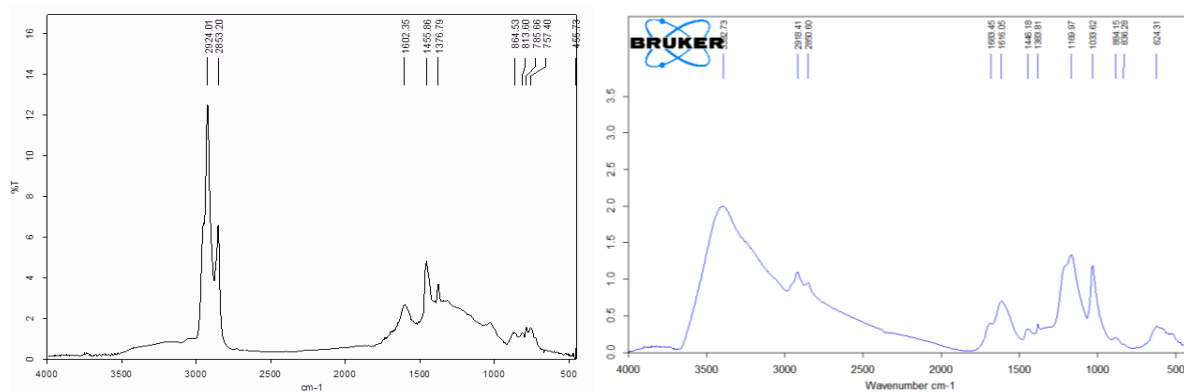


Рисунок 3.1 – ИК-спектры асфальтенов из гудрона (слева) и модифицированных (сульфированных) асфальтенов (справа)

Таблица 3.3 – Спектральные коэффициенты нефтяных наполнителей, рассчитанные по данным ИК-спектроскопии

Образцы	Ал	Ар	Кн	Ок	Ос	Гд
Ат	3,35	0,37	0,95	0,32	0,63	0,96
А	2,00	0,60	1,00	0,30	0,60	0,33
SA	1,05	0,86	1,30	0,48	1,03	0,88

Известно, что модификация асфальтенов серной кислотой сопровождается параллельно-последовательными реакциями окисления, dealкилирования, сульфирования, деструкции и конденсации. Модификация асфальтенов концентрированной серной кислотой приводит к сульфированию асфальтенов, с появлением в ИК спектре соответствующих полос поглощения при 1169, 1033 и 884 cm^{-1} , и к их окислению, с образованием карбоксильных групп с регистрируемыми в спектре полосами поглощения валентных колебаний C=O (1683 cm^{-1}) и OH (область $\sim 3392 \text{ cm}^{-1}$). Согласно коэффициентам рассчитанным по данным ИК-спектроскопии (таблица 3.3), происходят деструкции периферийных алифатических групп асфальтенов и увеличение конденсированности (Кн) и ароматичности (Ар), значительно увеличивается содержание S=O, OH и C=O групп [168, 215].

Механические свойства полимерных композитов, содержащие наполнители, определяются главным образом характеристиками их частиц. Одной из основных данных является средний размер частиц (таблица 3.4).

Таблица – 3.4 Характеристики дисперсных наполнителей

		A	A после 3 мин УЗ	SA	SA после 3 мин УЗ
Размер фракций в мкм, содержание в %	≤1	н/о	н/о	н/о	н/о
	1-5	3,12	7,39	20,93	0,35
	5-10	18,68	21,30	11,37	26,15
	10-40	44,58	37,54	21,44	13,55
	40-60	4,37	5,46	8,85	33,71
	60-80	4,43	5,43	9,48	8,00
	80-100	4,86	5,72	8,49	7,11
	100-150	11,30	11,61	12,47	5,49
	150-200	6,01	4,38	4,92	4,88
	200-300	2,65	1,19	2,06	0,77
	≥300	н/о	н/о	н/о	н/о
Средний размер частиц, мкм		49,34	44,46	52,92	29,63
Поверхность см ² /см ³		3924,7	4732,1	6944,3	9303,7
Удельная поверхность по БЭТ, м ² /г		1,57		7,94	

Хотя в литературе можно найти некоторые противоречивые данные, представляется очевидным, что размер частиц оказывает выраженное влияние на свойства композита. Прочность, иногда модуль упругости, деформируемость и ударная вязкость обычно снижаются с уменьшением размера частиц. Однако самого размера частиц недостаточно для характеристики любого наполнителя; знание распределения частиц по размерам не менее важно. Крупные частицы резко изменяют, обычно ухудшают характеристики деформации и разрушения композитов. Объем, в

котором концентрация напряжений эффективна, увеличивается с размером частиц, и от этого также зависит адгезия матрицы к наполнителю. Не менее важен и другой аспект - распределения частиц по размерам, то есть количество мелких частиц. Склонность наполнителей к агрегации возрастает с уменьшением размера частиц. Однако обширная агрегация приводит к недостаточной однородности, жесткости и низкой ударной вязкости. Агрегированные частицы наполнителя действуют как места зарождения трещин при ударе [170].

Модификация асфальтенов серной кислотой, приводит к уменьшению размера частиц, что подтверждается изображениями, полученные в режиме проходящего света на оптическом микроскопе (рисунок 3.2 а, г), а также значениями среднего размера частиц (таблица 3.4), при этом значение удельной поверхности увеличивается.

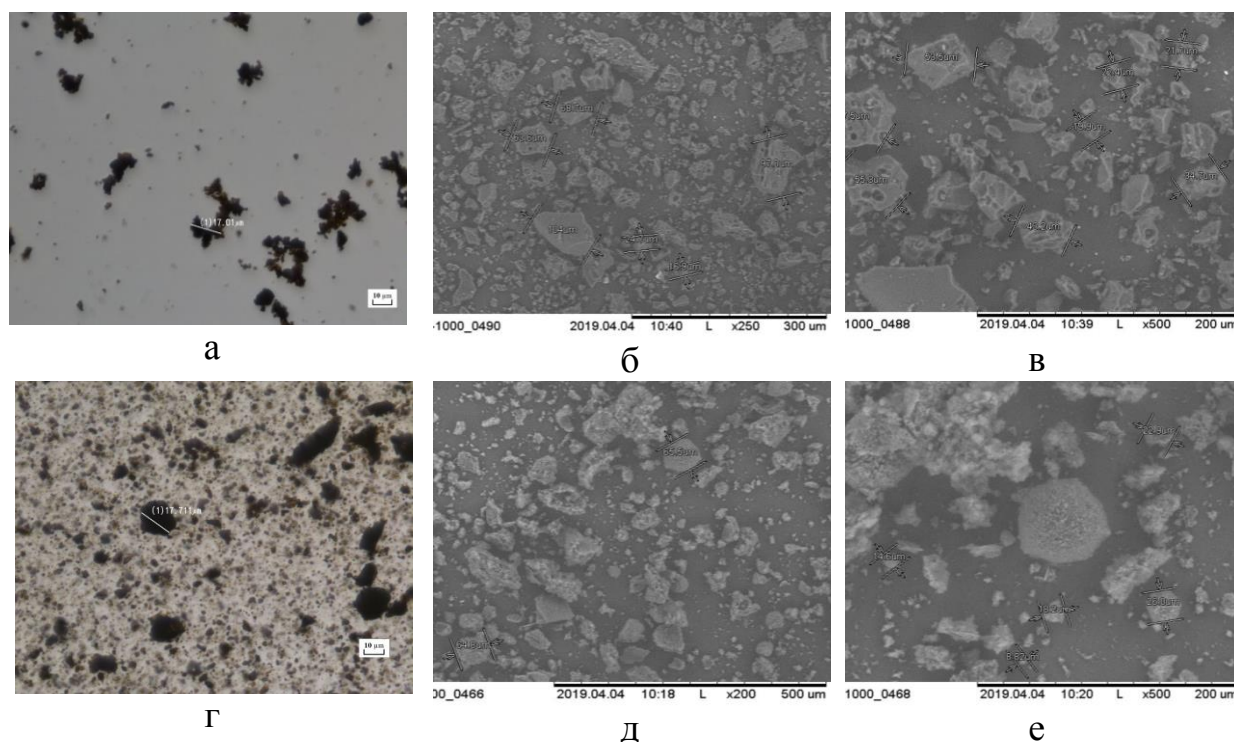


Рисунок 3.2 – Изображения А (а) и SA (г), полученные в режиме проходящего света на оптическом микроскопе, с иммерсионной жидкостью глицерином (приборное увеличение $\times 500$); изображения А (б, в) и SA (д, е), полученные методом сканирующей электронной микроскопии

Молекулярная архитектура асфальтенов значительно различается, известно, что молекула асфальтенов может состоять из одного или нескольких сшитых звеньев; каждое звено содержит умеренно крупное полициклическое ароматическое ядро с короткими периферийными алкановыми цепями. Следовательно, агрегация асфальтенов (рисунок 3.2 а,г), скорее всего, обусловлена π - π взаимодействиями между полициклическими дискообразными ядрами асфальтенов

На рисунке 3.2 (б, в, д, е) приведены изображения, полученные методом сканирующей электронной микроскопии, свидетельствующие о «сглаживании» частиц асфальтенов в процессе модификации, придании им более сферических форм.

Есть мнения, что уровень электретные свойства полимерных композиций в большой степени определяется энергетическими ловушками, находящимися на границе раздела фаз «полимер-наполнитель» [171,172, 173, 174, 175]. Следовательно, применяя химическую модификацию асфальтенов возможно изменять количество и глубину энергетических ловушек и, тем самым, повышать их электретные характеристики. Для подтверждения данного предположения были изучены электретные свойства полимерных композиций, наполненных различными наполнителями и оценено влияние степени наполнения на уровень и стабильность электретных характеристик крупнотоннажных полимеров – полиэтилена, полипропилена и АБС-пластика.

3.1.2 Электреты на основе полимерных композиций с нефтяными наполнителями

Известно, что благодаря электронной проводимости асфальтены могут использоваться в альтернативной энергетике в качестве элементов солнечных батарей [176, 177, 178], для повышения теплопроводности материалов с фазовым переходом [179]. Поэтому можно предположить, что их можно применять и для улучшения электретных свойств полимеров-диэлектриков. В

настоящее время электретные свойства полимеров-диэлектриков эффективно используются в фильтрах для очистки воздуха и газов, в имплантатах различного назначения для стимулирования позитивных биологических процессов в организме человека. Кроме того, электретирование полимера повышает адгезионное взаимодействие, как между слоями многослойных пленок, так и с другими материалами, благодаря чему электретные покрытия применяют в различных областях для защиты покрытий от коррозии и воздействий окружающей среды [180].

Для получения электретов на основе полимерных диэлектриков часто используется коронный разряд, который создается при высоком напряжении между двумя асимметричными электродами. Один из электродов выполняется в виде иглы (или набора игл), проволоки, ножа, а другой, расположенный на определенном расстоянии от образца – в виде заземленной пластинки, вала. Высокий потенциал точечного электрода вызывает ионизацию воздуха. Образующиеся ионы собственного знака (отрицательные или положительные) ускоряются электрическим полем (эффект ионного ветра) и, достигая образца, взаимодействуют с полимером [181]. Если на коронирующий электрод на воздухе подают положительный потенциал, то в составе ионного ветра преобладают ионы типа $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}^+$, причем число n увеличивается с ростом относительной влажности. В случае низкой относительной влажности доминируют $(\text{H}_2\text{O})_n\text{NO}^+$ и $(\text{H}_2\text{O})_n(\text{NO}_2)^+$ группы. Если же на коронирующий электрод на воздухе подают отрицательный потенциал, то преобладают ионы CO_3^- , а при 50% относительной влажности 10% всех ионов составляют ионы типа $(\text{H}_2\text{O})_n^-$ [182].

Некоторые из ионов вызывают химические изменения поверхности материалов, другие ионы инжектируются (проникают) в объем материала, где они захватываются энергетическими ловушками различных уровней – электрически активные дефекты материала, в качестве которых могут служить примеси, структурные аномалии, граница раздела между кристаллической и аморфной фазами и т.п. [83, 120, 181].

Siddiqui M. N. [30] выявил, что композиции полимеров с асфальтенами сохраняют свои прочностные свойства при эксплуатации при наполнении не более 7,5 мас.%. В то же время, исследования, проведенные ранее [164] показали, что оптимальными с точки зрения улучшения электретных свойств полимерных композитов является введение наполнителя в количестве 2-6 мас.%. Поэтому для исследований были созданы композиции ПЭ, ПП и АБС с содержанием асфальтенов 2,5 мас.%, 5,0 мас.% и 7,5 мас.%.

Было обнаружено, что введение наполнителей, таких как асфальт, асфальтены и сульфированные асфальтены, в количестве 2,5, 5,0 или 7,5 мас.% приводит к повышению уровня электретных свойств полиэтилена (рисунок 3.3-3.5). Наибольшее повышение потенциала поверхности (V_3) наблюдается при максимальном наполнении (7,5 мас.%), для каждого наполнителя. Изменение показателей эффективной поверхностной плотности заряда ($\sigma_{эф}$) и напряженности электрического поля (E) происходит аналогично изменению поверхностного потенциала [168, 183].

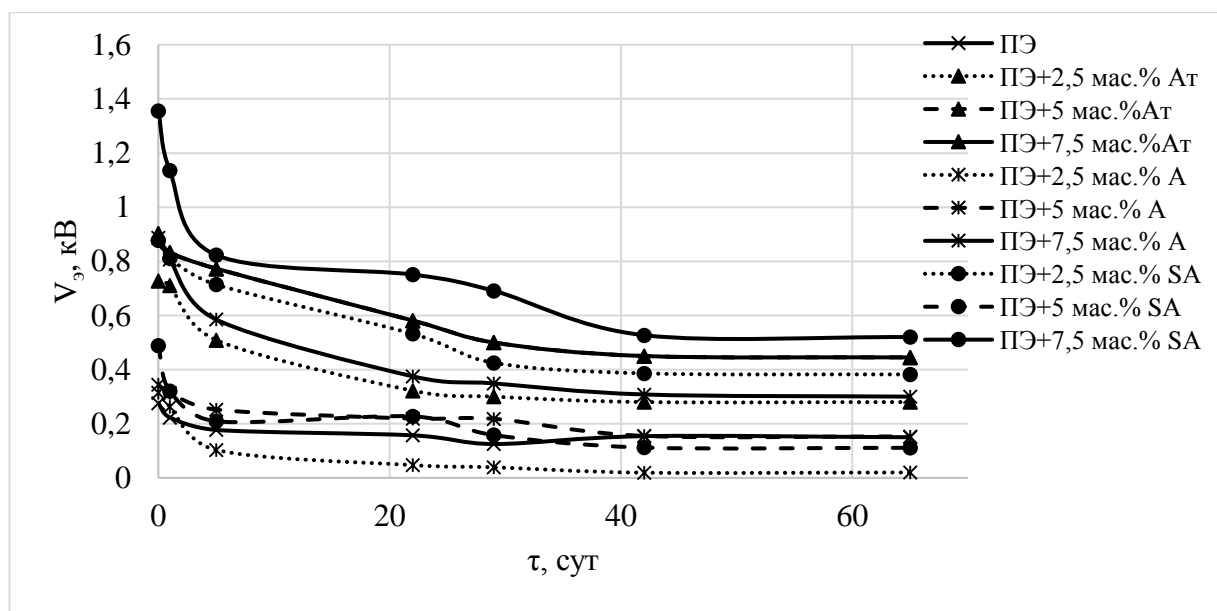


Рисунок 3.3 – Изменение потенциала поверхности ПЭ композиций при введении нефтяных компонентов от времени хранения

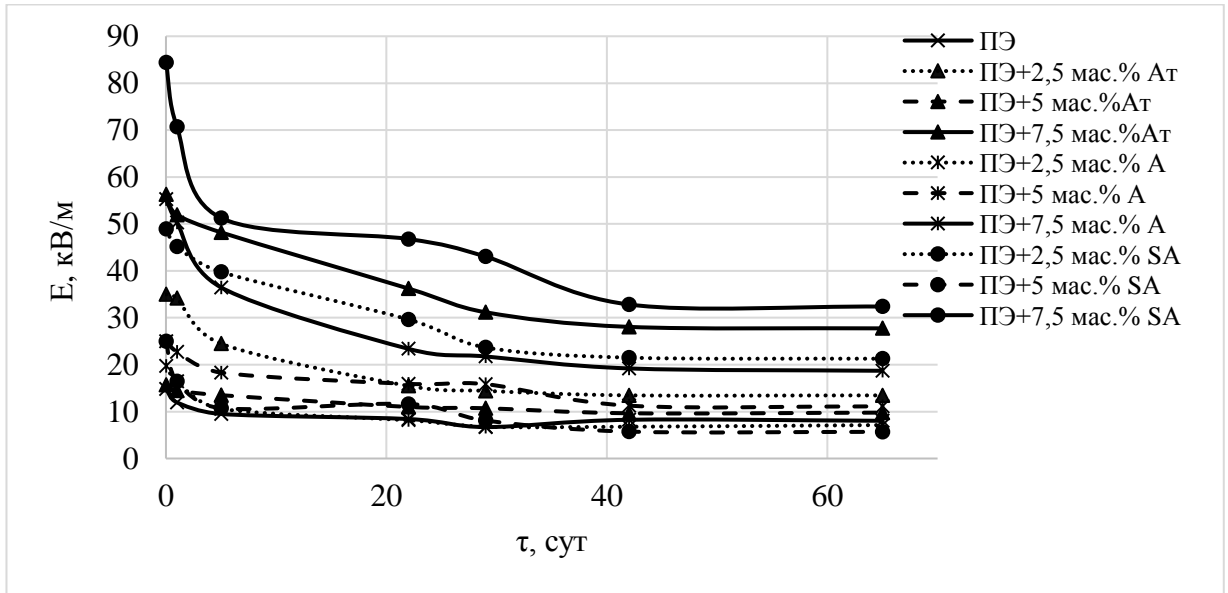


Рисунок 3.4 – Изменение напряженности электрического поля ПЭ композиций при введении нефтяных компонентов от времени хранения

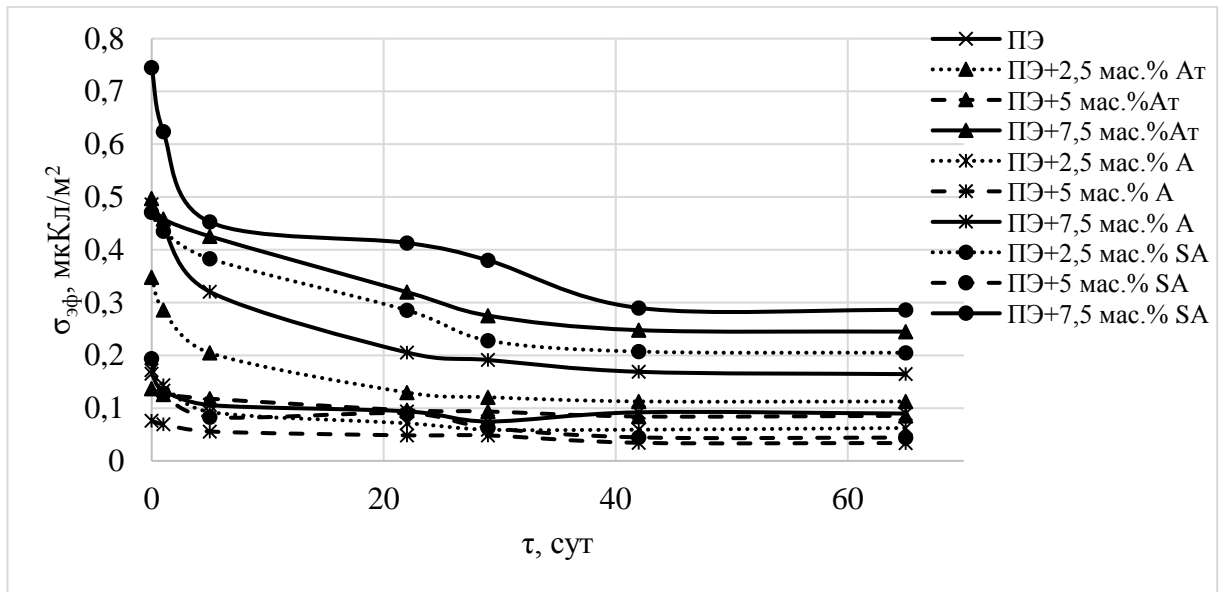


Рисунок 3.5 – Изменение эффективной поверхностной плотности заряда ПЭ композиций при введении нефтяных компонентов от времени хранения

Считается, что фазовая граница характеризуется более плотной упаковкой полимерных цепей, замедлением молекулярной подвижности и наличием энергетически более глубоких ловушек для носителей заряда по сравнению с полимерной матрицей вне пограничного слоя [120]. По другой гипотезе, введение электропроводящих наполнителей, таких как асфальтены,

приводит к повышению электретных свойств из-за эффекта Максвелла-Вагнера – поляризация на границе раздела фаз системы, которая обусловлена разностью электропроводности компонентов системы [184, 185].

Для определения механизма изменения электретных свойств, стоит рассмотреть главные причины. Изменение электретных характеристик полиэтилена при наполнении может быть обусловлено изменением величин объемного и удельного поверхностного электрического сопротивления полиэтиленовых пленок [186] вследствие высоких диэлектрических свойств наполнителя [166]. Однако выяснилось, что введение нефтяных наполнителей не приводит к существенному изменению объемного и удельного поверхностного электрического сопротивления полиэтилена (таблица 3.5), а значит, повышение электретных свойств ПЭ при наполнении не связано с изменением его электропроводности [168].

Таблица 3.5 – Значения величин объемного и удельного поверхностного электрического сопротивления ПЭ и его композиций

Образец	$\rho_v \times 10^{14}$, Ом·см	$\rho_s \times 10^{12}$, Ом
ПЭ	2.5	3.1
ПЭ + Ат		
2,5 мас. %	2.9	2.9
5,0 мас. %	2.9	3.0
7,5 мас. %	2.7	3.0
ПЭ + А		
2,5 мас. %	2.3	2.9
5,0 мас. %	2.5	2.6
7,5 мас. %	2.5	2.6
ПЭ + SA		
2,5 мас. %	2.5	3.7
5,0 мас. %	2.6	3.7
7,5 мас. %	2.4	3.5

Известно [187, 188], что при наполнении полиэтилена, в составе его макромолекул возникают кислородсодержащие (карбоксильные, карбонильные, пероксидные и гидропероксидные) группы. Кроме того, вследствие протекания механохимической деструкции при смешении компонентов композиции, появляются свободные радикалы (а в процессе поляризации – и ион-радикалы). Под действием электрического поля в ПЭ образуются радикалы с пониженной энергией активации разрыва некоторых связей, по которым происходит разрыв с последующим образованием двойной связи. Кислородсодержащие группы обладают значительными дипольными моментами, для С=C-связей характерна высокая поляризуемость из-за наличия подвижных π -электронов. Будучи концевыми, эти атомные группы могут легко ориентироваться под действием внешних сил либо выступать в роли энергетических ловушек инжектированных носителей зарядов. Это, безусловно, может сказываться на электретных свойствах полиэтилена и его композиций. Об изменении химической структуры поверхности полиэтилена при введении нефтяных наполнителей можно судить по ИК-спектрам исследуемых систем (рисунок 3.6-3.8). Применение метода ИК-спектроскопии для исследуемых композиций показало, что на их ИК-спектрах пики, соответствующие колебаниям группы $-\text{CH}_2-$ образцов ПЭ и ПЭ с нефтяными наполнителями практически не отличаются. Также, интенсивность полос, соответствующих колебанию кислородсодержащих групп ($1080-1880 \text{ см}^{-1}$), при добавлении Ат (рисунок 3.6), заметно не изменились, что говорит о незначительном протекании процессов окисления макромолекул полиэтилена при создании композиционного материала.

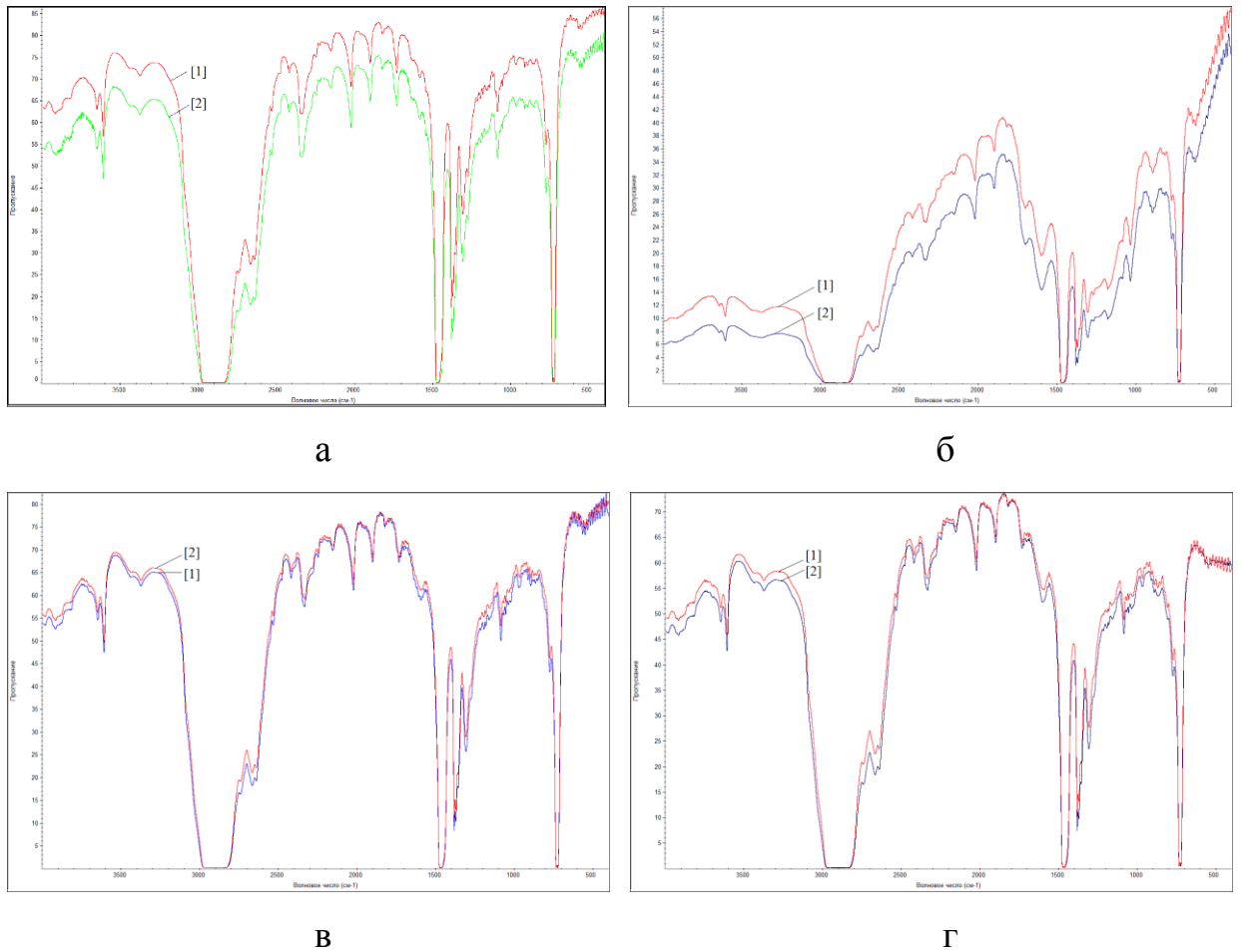


Рисунок 3.6 – ИК-спектр полимерных композиций необработанных [1] и обработанных [2] в поле коронного разряда: а – ПЭ, б – ПЭ+2,5 мас.% Ат, в – ПЭ+5 мас.% Ат, г – ПЭ+7,5 мас.% Ат

В полиэтиленовых композициях с А и SA, структурных изменений, согласно пикам, соответствующим колебаниям вышеуказанных групп в ИК-спектре (рисунок 3.7, 3.8), не наблюдается.

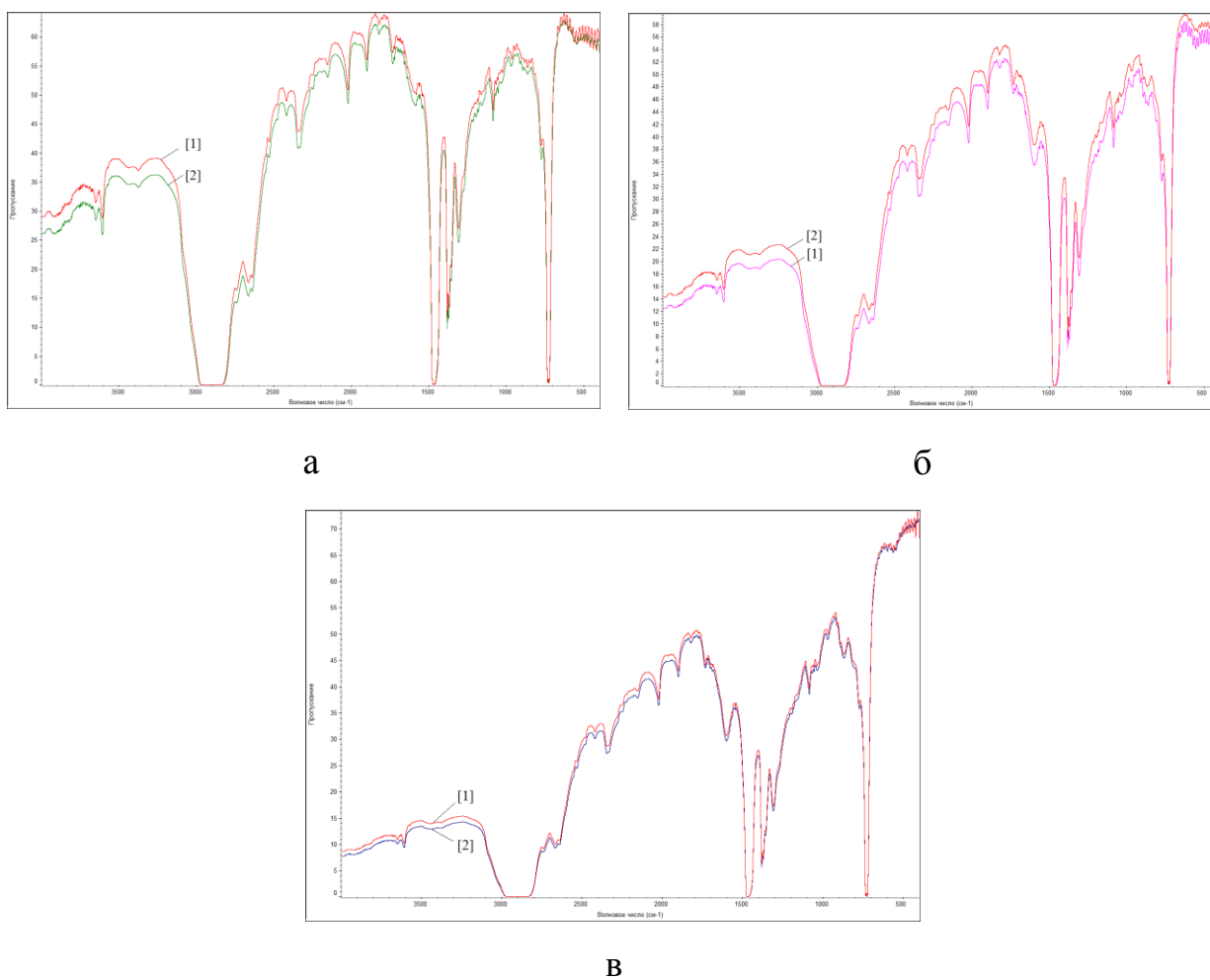


Рисунок 3.7 – ИК-спектр полимерных композиций необработанных [1] и обработанных [2] в поле коронного разряда:
 а – ПЭ+2,5 мас.% А, б – ПЭ+5 мас.% А, в – ПЭ+7,5 мас.% А

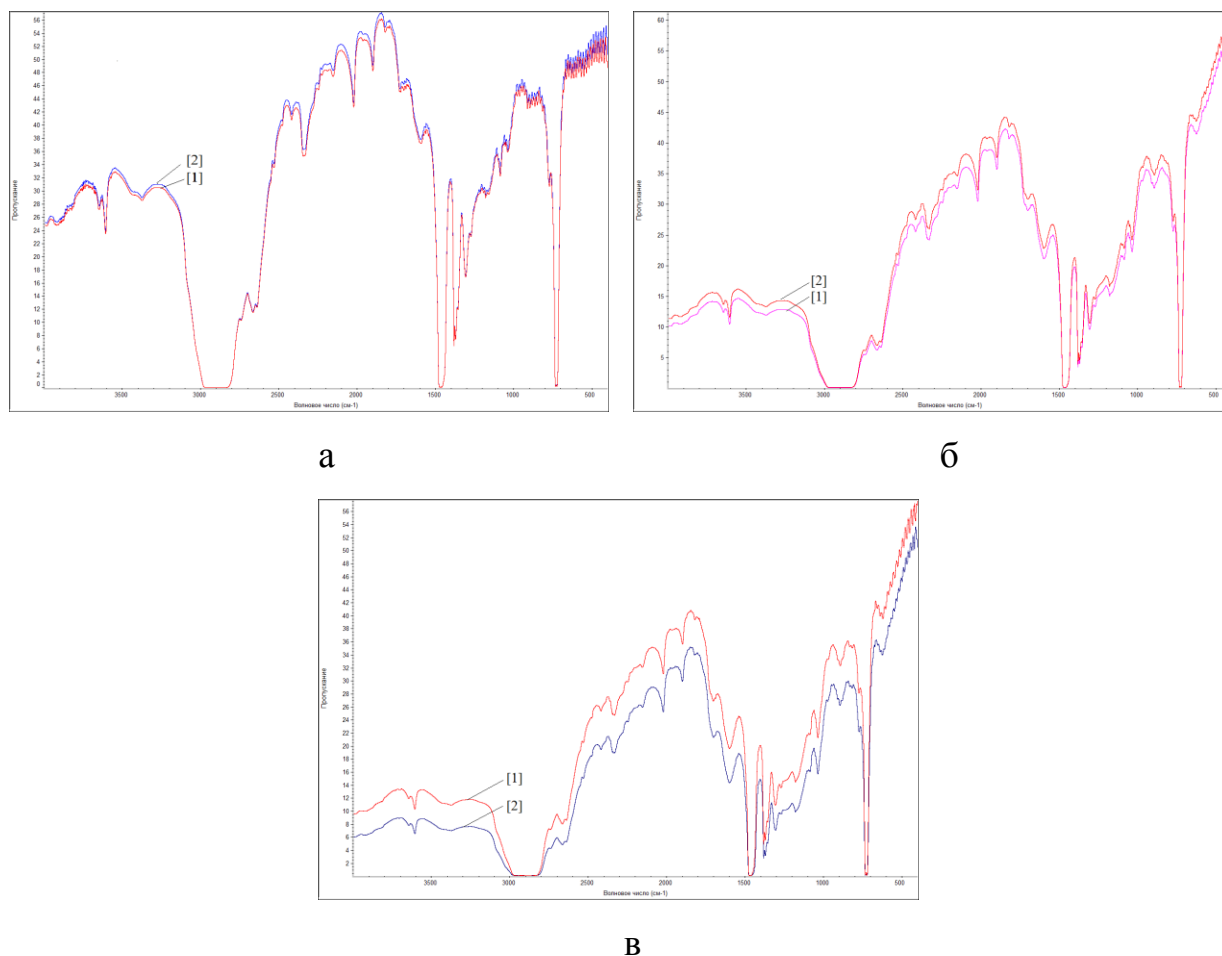


Рисунок 3.8 – ИК-спектр полимерных композиций необработанных [1] и обработанных [2] в поле коронного разряда: а – ПЭ+2,5 мас.% SA, б – ПЭ+5 мас.% SA, в – ПЭ+7,5 мас.% SA

Следовательно, и эта причина изменения электретных свойств полиэтилена при наполнении не является определяющей.

На стабильность электретного состояния полимеров оказывает влияние подвижность их макромолекул. Известно, что гибкость макромолекул вблизи поверхности твердых частиц наполнителя ограничивается адсорбционными процессами, протекающими при смешении, при возникновении контакта «полимер-наполнитель» [189]. О степени подвижности макромолекул полимера можно судить по его реологическим характеристикам, например – по показателю текучести расплава (ПТР) (таблица 3.6).

Таблица 3.6 – Значения показателя текучести расплава полиэтилена и его композиций

Образец	ПЭ	ПЭ+Ат			ПЭ+А			ПЭ+SA		
		2,5	5,0	7,5	2,5	5,0	7,5	2,5	5,0	7,5
Содержание наполнителя, мас.%	0	2,5	5,0	7,5	2,5	5,0	7,5	2,5	5,0	7,5
ПТР, г/10 мин	1,9	2,0	2,1	2,2	1,9	1,7	1,7	0,5	1,2	1,7

Снижение ПТР полиэтиленовой композиции при введении сульфированных асфальтенов (в 4 раза при введении 2,5 мас.% и в 1,5 раза при введении 5,0 мас.%) связано с тем, что твердые частицы наполнителя не деформируются в расплаве, что препятствует течению полимера. Повышение вязкости системы происходит и за счет столкновения частиц при течении и дополнительных затрат энергии на их взаимное трение. Таким образом, изменение подвижности макромолекул в присутствии модифицированных асфальтенов имеет место. Однако видно, что прямой взаимосвязи величины снижения значений ПТР и роста значения $V_э$, E и $\sigma_{эф}$ полиэтилена при наполнении не наблюдается. Это говорит о том, что и эта причина изменения электретных свойств полимера не носит решающий характер.

В ряде работ [190, 191, 192, 193], при изучении композиций полимеров с дисперсными наполнителями было выяснено, что энергетическая глубина ловушек, характерных для ненаполненного полимера изменяется при введении дисперсного наполнителя. Кроме этого, при наполнении полимеров наблюдается появление новых уровней захвата (т.е. новых категорий энергетических ловушек) инжектированных носителей заряда. Выделить роль той или иной ловушки в составе полимерной композиции в проявлении ею электретных свойств достаточно сложно. Однако в случае энергетических ловушек, находящихся на границе раздела фаз «полимер-наполнитель», можно предложить следующий прием. Известно, что энергетические ловушки, находящиеся в объеме полимерного материала, при нагревании выше температуры плавления $T_{пл}$ или текучести $T_{тек}$ исчезают и при этом значения

электретных свойств полимера снижаются до нуля. Однако при подобном термическом воздействии граница раздела фаз «полимер-наполнитель» не исчезает, следовательно, композиционный материал остается в электретном состоянии, хотя, безусловно уровень его электретных характеристик снижается [185, 194].

Исследуемые электретные пленки были подвергнуты термическому воздействию – выдержке при температуре 130°C в течение 60 мин. На рисунке 3.9 показана разница потенциалов поверхности образцов между начальным значением и значением через 24 часа после термического воздействия. Из рисунка видно, что с увеличением объемного содержания наполнителей в композициях, стабильность потенциала поверхности полиэтиленовых пленок растет. Об этом свидетельствуют и данные ТСРПП (рисунок 3.10) [168].

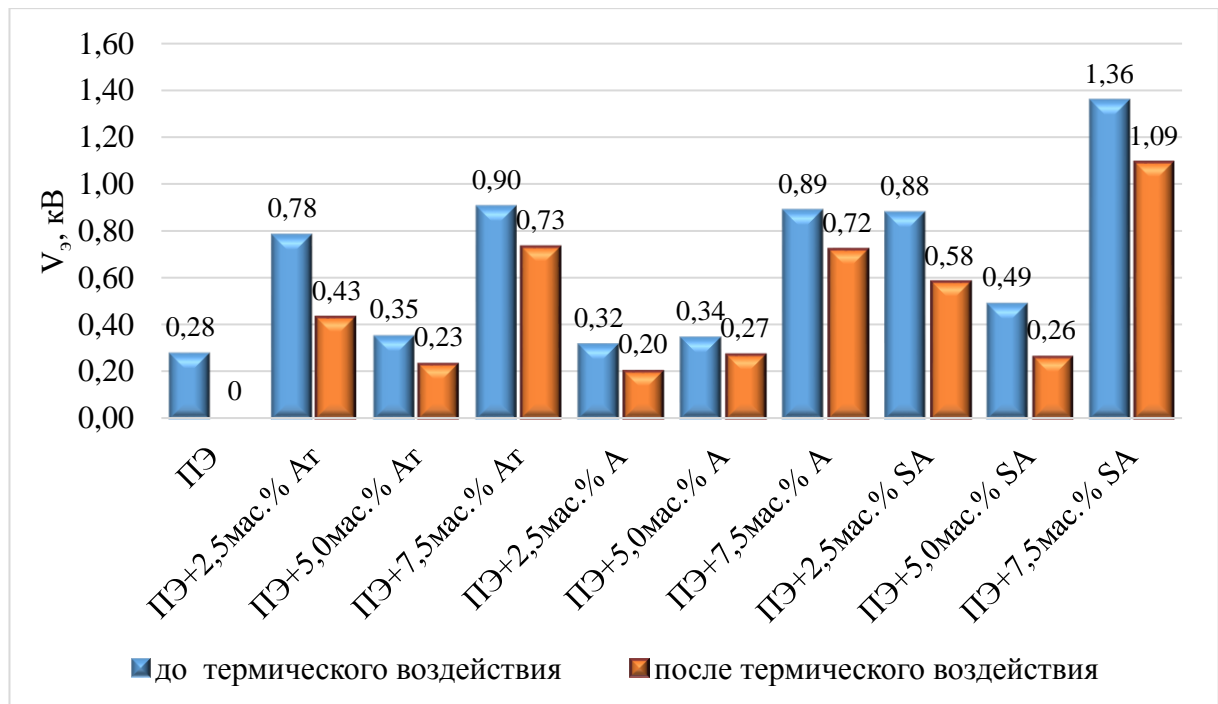


Рисунок 3.9 – Разница в потенциалах поверхности до и после термического воздействия на электрет

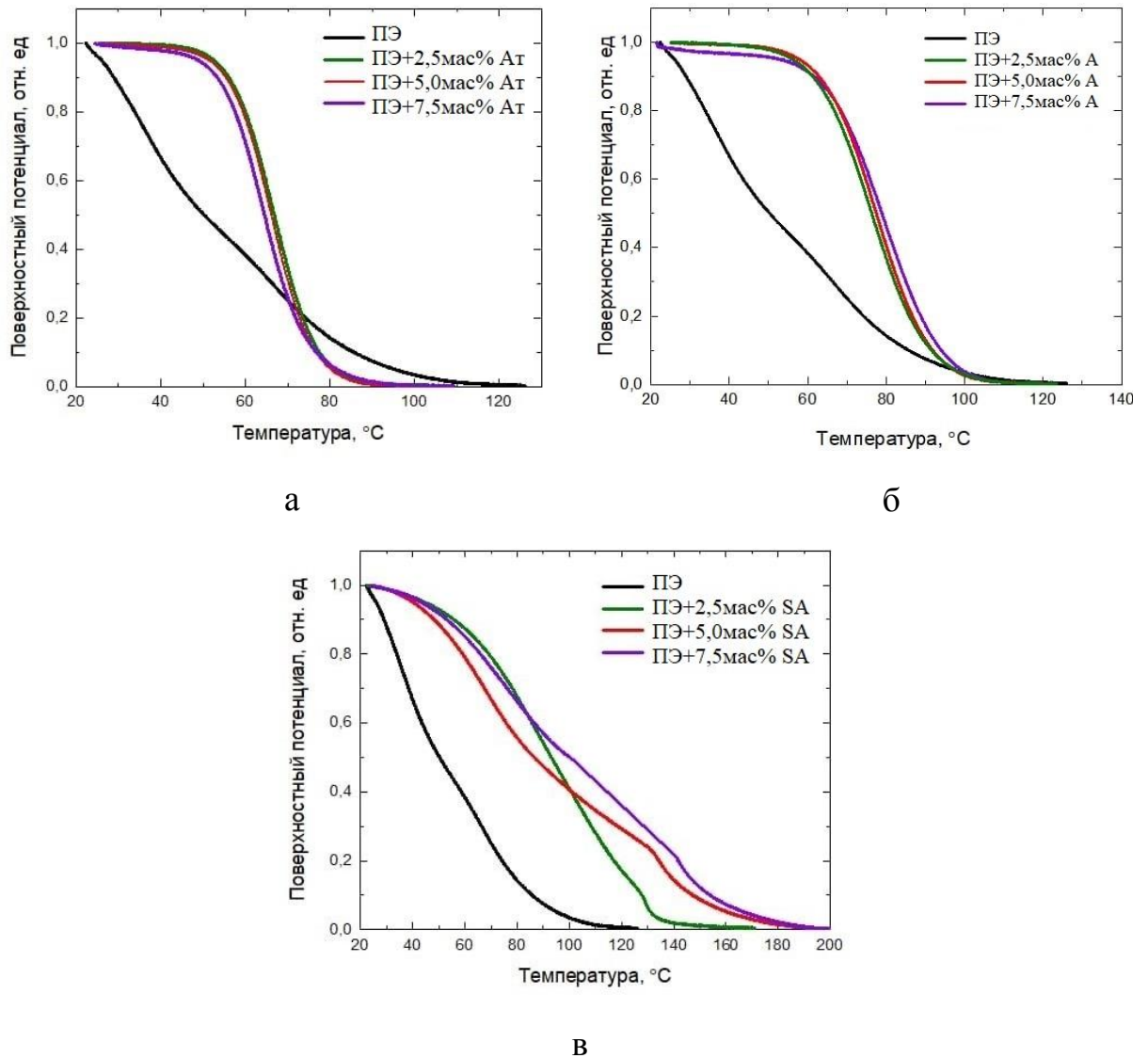


Рисунок 3.10 – Сравнительные кривые ТСПП для полиэтилена и его композиций с Ат (а), А (б), SA (в)

Кривые ТСПП исходного ПЭ содержит два различимых процесса спада потенциала поверхности – первый от 20 до 50°C (высвобождаются носители заряда из неглубоких ловушек), второй – от 50°C и далее до температуры плавления ПЭ (связано с высвобождением заряда из более глубоких ловушек, расположенных на границах кристаллических областей). Окончательный спад заряда совпадает с температурным интервалом плавления ПЭ. Все композиты ПЭ с нефтяными наполнителями демонстрируют значительно лучшую стабильность заряда при повышенных температурах, чем исходный полимер. В случае композитов ПЭ с Ат и А наблюдается только один процесс спада

потенциала поверхности, начинающийся при температуре около 70°C. Учитывая высокую стабильность заряда при низких температурах, можно предположить, что носители заряда сосредоточились в глубоких ловушках. Это указывает на то, что молекулы асфальтенов или граница раздела фаз «полимер – наполнитель» создают более глубокие ловушки, чем сам полиэтилен. Добавление 2,5 мас.% А создает относительно высокую концентрацию глубоких ловушек, так что увеличение концентрации наполнителя до 5,0 и 7,5 % мало изменяет стабильность заряда электретных материалов.

В случае композитов с SA при низких температурах стабильность электретных свойств ниже, чем у композитов с немодифицированными асфальтенами, но все же существенно выше, чем у исходного ПЭ. Далее, при температуре около 80°C, начинается второй процесс спада потенциала поверхности. Это может быть связано с сульфогруппами, возникающими при модификации асфальтенов. Как было отмечено в более ранних публикациях [95], химическая обработка может создавать дополнительные глубокие ловушки при создании новых функциональных групп в цепях полимеров или крупных молекулах, таких как асфальтены. Можно отметить, что функциональные соединения сульфоната обладают более высокой температурной стабильностью и, следовательно, спад заряда композитов полимеров с этим наполнителем протекает при более высокой температуре, чем у чистого полимера или его композиций с немодифицированными асфальтенами.

Конечно, можно предположить, что введение наполнителя в полиэтилен, повысило его $T_{пл}$, что привело к большей температурной стабильности электретных свойств материала и именно с этим связано наблюдаемое улучшение электретных характеристик полимера. Однако термомеханический анализ показал, что наполнитель значительного влияния на изменение температурных характеристик полиэтилена не оказывает

(рисунок 3.11), а в ряде случаев $T_{пл}$ сместилась в сторону более низких температур.

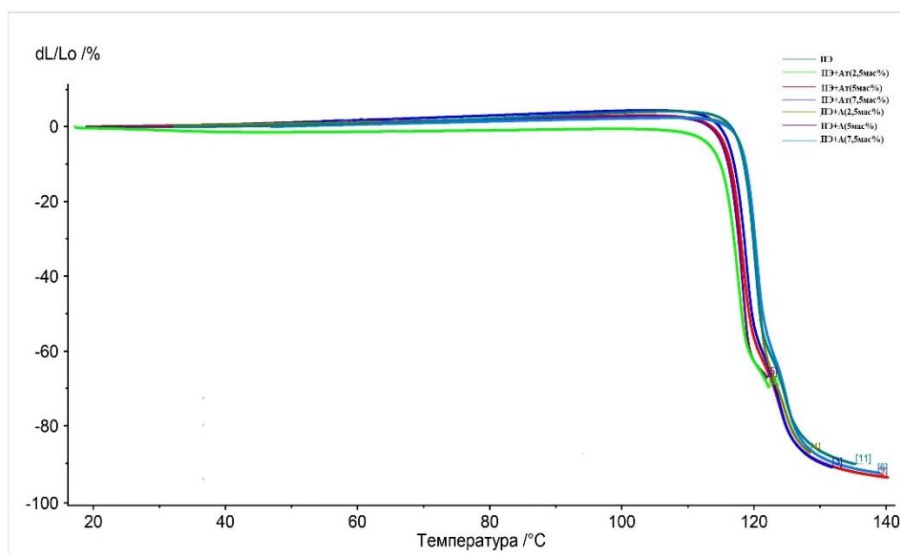


Рисунок 3.11 – Кривые термомеханического анализа для полиэтилена и его композиций с нефтяными наполнителями

Функциональные группы (в том числе $C=O$ и $C-S$), входящие в состав асфальтенов, имеют большие значения постоянных дипольных моментов и высокое сродство к электрону (таблица 3.7). Таким образом, увеличение количества данных групп при модификации асфальтенов приводит к тому, что на границе раздела фаз «полимер-наполнитель» появляются ловушки с более высокой энергией захвата.

Таблица 3.7 – Дипольный момент и сродство к электрону функциональных групп, входящих в состав асфальтенов и сульфированных асфальтенов

Функциональная группа	Дипольный момент	Сродство к электрону, эВ
O–H	1,5	–2,16
C–N	0,61	–3,70
N–H	1,3	–1,21
C–H	0,4	-

Продолжение таблицы 3.7

C=O	2,7	-3,80
C-S	1,12	-

Обнаруженные факты и сделанные выводы должны подтвердиться и в исследованиях электретных свойств композиций с нефтяными наполнителями и с другим полимерами: близким по природе к полиэтилену – полипропиленом, и с таким слабополярным полимером – АБС-пластиком.

Изменение потенциала поверхности ПП от количества введенного наполнителя, представлено на рисунках 3.12-3.14. Так как получить композиции ПП с Ат не было возможным, из-за плохой смешиваемости полимера с наполнителем, были исследованы только ПП композиции с А и SA. Для ПП так же, как и для ПЭ характерно то, что электретные характеристики достигают своего максимума при наибольшей концентрации (7,5 мас.%) вводимого наполнителя. Так, значения V_3 для композиций с 7,5 мас.% А и SA на 30-ые сутки измерений выше чем у исходного ПП на 26% и 11% соответственно [195].

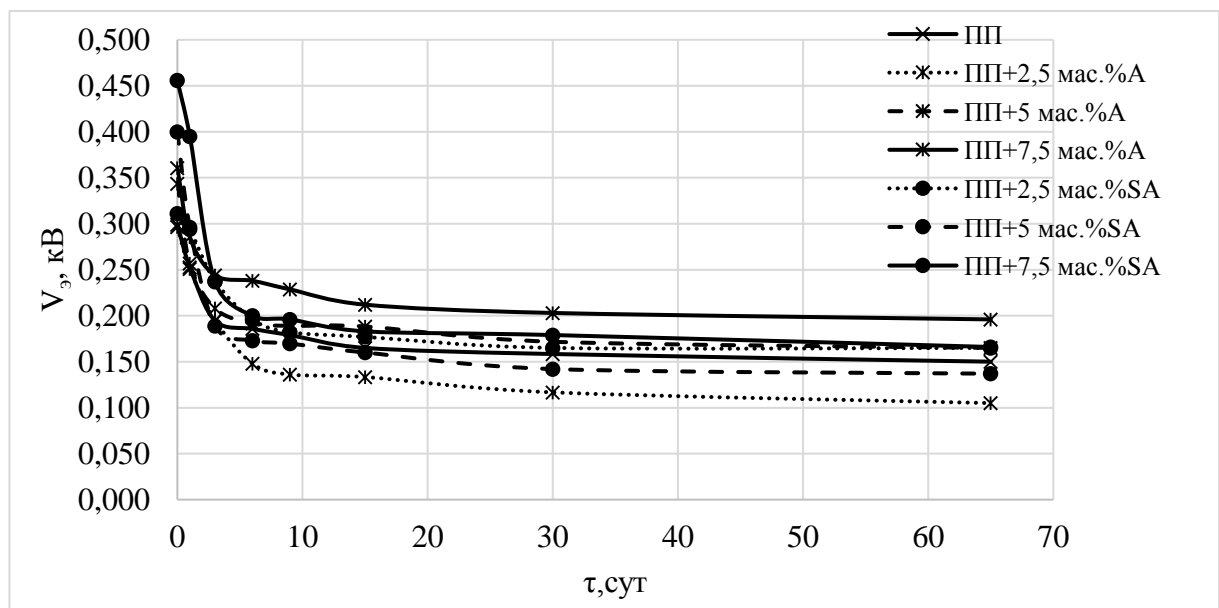


Рисунок 3.12 – Изменение потенциала поверхности ПП композиций при введении нефтяных компонентов от времени хранения

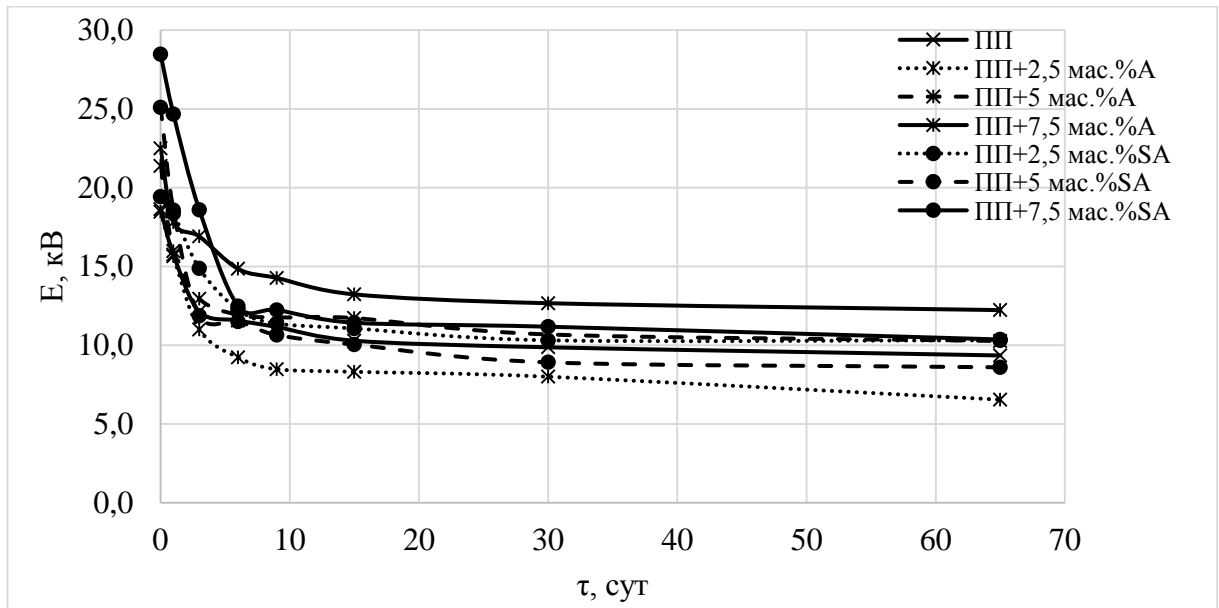


Рисунок 3.13 – Изменение напряженности электрического поля ПП композиций при введении нефтяных компонентов от времени хранения

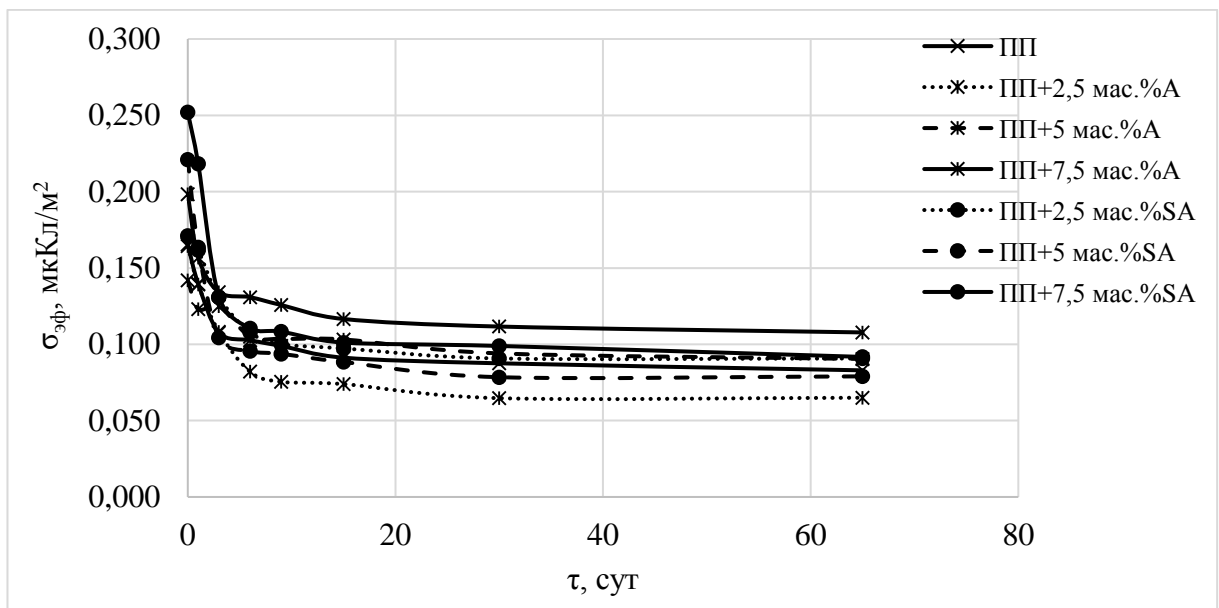


Рисунок 3.14 – Изменение эффективной поверхностной плотности заряда ПП композиций при введении нефтяных компонентов от времени хранения

Изменения потенциала поверхности АБС пластика от введенного наполнителя и его концентрации представлены на рисунках 3.15-3.17. Однако, результаты имеют немного иной характер изменения. При добавлении А или SA наибольшее увеличение потенциала поверхности АБС пластика

наблюдается при введении 7,5 мас.% наполнителя (в среднем в 3 раза), как и в полиэтиленовой матрице. Но при добавлении в АБС асфальта, наибольшие результаты достигаются при 2,5 мас.% наполнителя, и с дальнейшим увеличением количества наполнителя, электретные свойства падают, но все равно остаются выше, чем у ненаполненного полимера [196, 197].

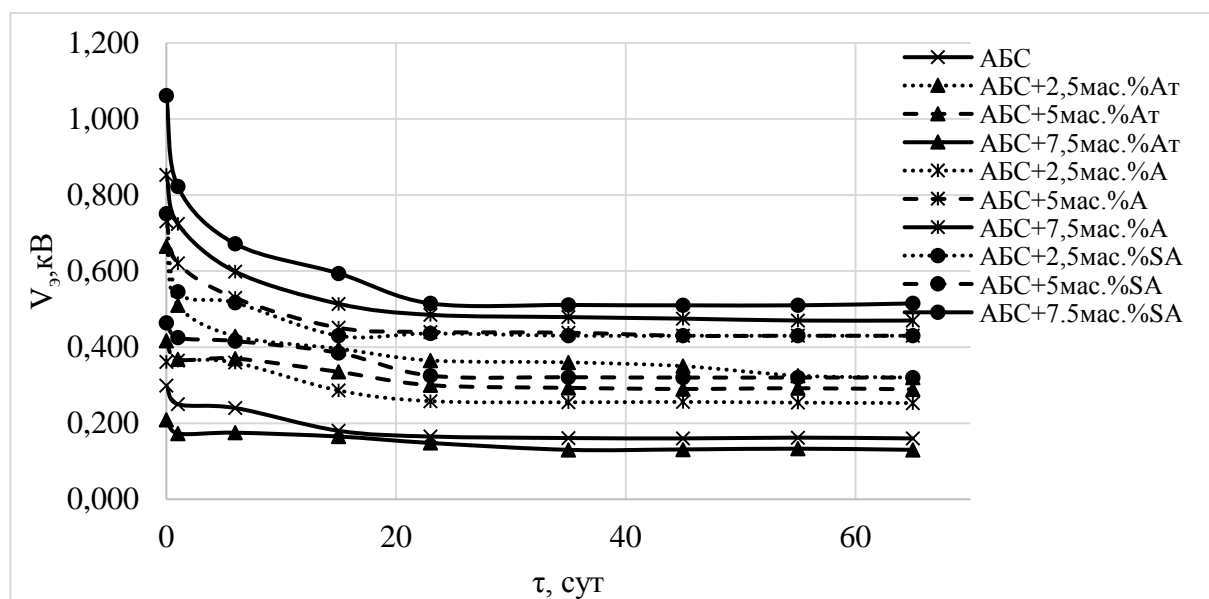


Рисунок 3.15 – Изменение потенциала поверхности АБС композиций при введении нефтяных компонентов от времени хранения

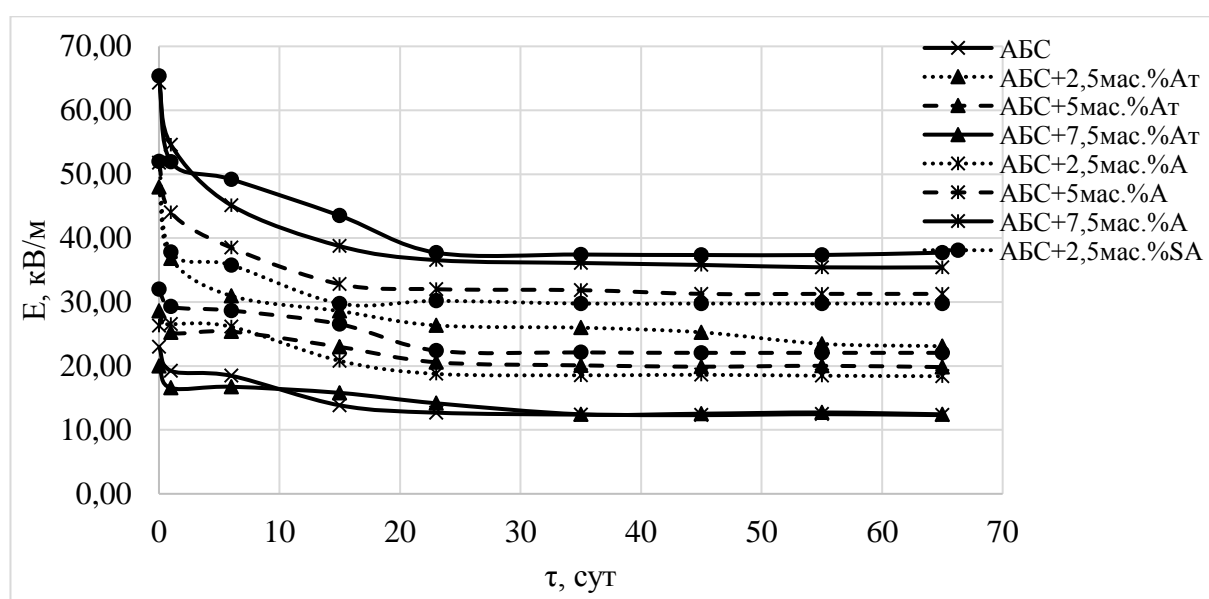


Рисунок 3.16 – Изменение напряженности электрического поля АБС композиций при введении нефтяных компонентов от времени хранения

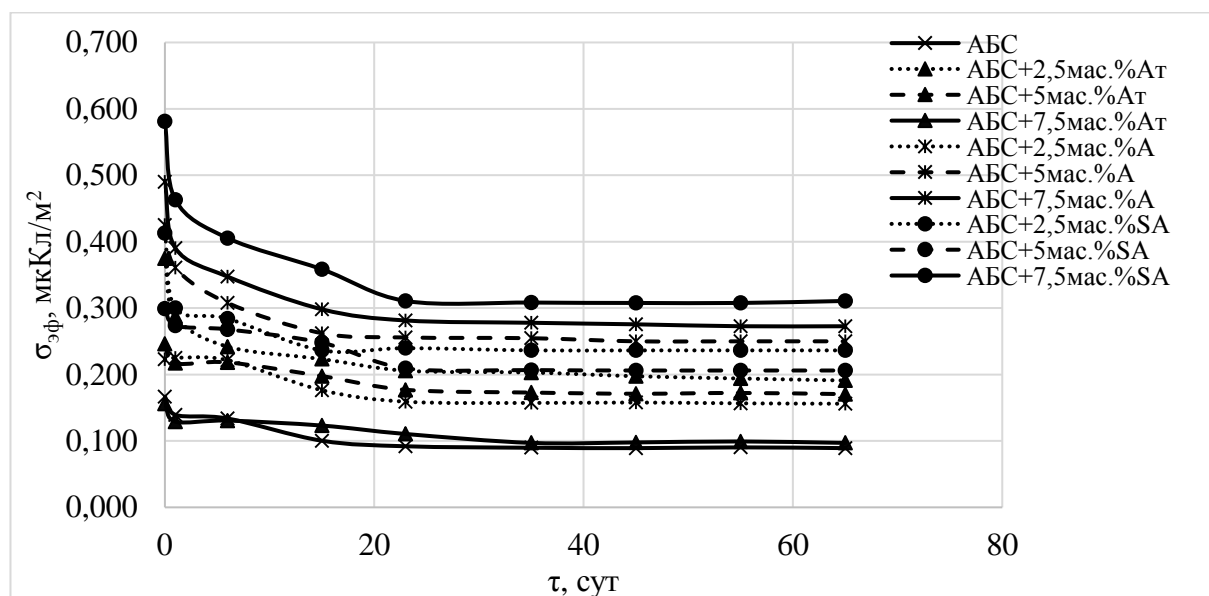


Рисунок 3.17 – Изменение эффективной поверхностной плотности заряда АБС композиций при введении нефтяных компонентов от времени хранения

Изменение показателей эффективной поверхностной плотности заряда и напряженности электрического поля для ПП или АБС-пластика при наполнении происходит аналогично изменению их поверхностного потенциала.

Таким образом, введение высокомолекулярных компонентов нефти в ПЭ, ПП или АБС приводит к повышению их электретных характеристик. Увеличение значений электретных свойств полимера при введении наполнителя связано с появлением новых видов энергетических ловушек инжектированных носителей заряда. Насыщение поверхности асфальтенов сульфогруппами при их модифицировании приводит к тому, что на границе раздела фаз «полимер-наполнитель» увеличивается количество ловушек с более высокой энергией захвата. Это, естественно, приводит к еще большему повышению уровня (почти в 2 раза) электретных характеристик композитов.

Наилучшими электретными характеристиками из исследуемых образцов обладает композиция полиэтилена с 7,5 мас.% сульфированных асфальтенов.

Полученные композиты можно рассматривать как модельные системы и выявленные закономерности использовать для прогнозирования изменения уровня и термической стабильности электретных характеристик полимеров с традиционными наполнителями, применяя методы химической модификации поверхности их частиц.

Так как введение асфальтенов и сульфированных асфальтенов повышает термостабильность электретных свойств ПЭ и ПП, дальнейшей задачей было выявление причин данной закономерности.

3.1.3 Термические свойства полимерных композиций с нефтяными наполнителями

Повышение термостабильности электретных свойств полимеров при введении высокомолекулярных компонентов нефти может быть связано с изменением их температурных характеристик.

Для изучения определения температуры плавления ПЭ и всех его композиций были записаны термограммы ДСК. Пиковые температуры плавления $T_{пл}$ и общая теплота плавления $\Delta H_{пл}$, представлены в таблице 3.8. Температура плавления для всех образцов примерно одинакова – 127,5 °С, за исключением образца с наполнением 7,5 мас.% асфальтенов, где наблюдается наибольшее увеличение $T_{пл}$ до 130,4 °С. Наименьшие значения $\Delta H_{пл}$ и степени кристалличности $X_{кр}$ наблюдаются для образцов ПЭ, наполненных 2,5 мас. % SA (таблица 3.8) [198].

При охлаждении из расплава образцов определялась степень кристалличности ПЭ. При наполнении полиэтилена наблюдается уменьшение общего количества тепла, выделяемого во время кристаллизации $\Delta H_{кр}$, из-за более низкой кристалличности $X_{кр}$ полимера по сравнению с исходным ПЭ.

Таблица 3.8 – Термические свойства полиэтилена и их композиций с наполнителями и степень кристалличности полиэтилена

Образец	$T_{пл}, ^\circ C$	$\Delta H_{пл}, Дж/г$	$T_{кр}, ^\circ C$	$\Delta H_{кр}, Дж/г$	$X_{кр}, \%$
ПЭ	127,9	121,2	105,4	83,9	41,28
ПЭ + Ат					
2,5 мас.%	127,4	115,0	105,6	78,58	39,17
5,0 мас.%,	127,1	116,5	105,8	80,57	39,68
7,5 мас.%	127,3	109,5	105,8	78,34	37,30
ПЭ + А					
2,5 мас.%	126,1	116,8	107,1	77,27	39,78
5,0 мас.%	127,5	120,2	105,8	84,48	40,94
7,5 мас.%	130,4	114,9	103,5	78,03	39,13
ПЭ + SA					
2,5 мас.%	128,0	102,5	105,4	77,65	34,91
5,0 мас.%	127,8	107,8	104,2	75,94	36,72
7,5 мас.%	127,2	108,7	104,8	80,55	37,02

Термостойкость полимера, характеризуемая температурой потери 5%, 10 % и 50 % массы образца, представлена в таблице 3.9. С добавлением наполнителей, температура начала разложения ($T_{5\%}$) при добавлении Ат увеличивается в среднем на 15 °С, при добавлении А повышение температуры начала разложения в среднем на 20 °С, при этом температура смещается в сторону больших температур с увеличением количества наполнителя, что подтверждает защитную роль асфальтенов в отношении термической стабильности ПЭ. Повышение термостойкости полимерных композиций при добавлении асфальтенов происходит благодаря тому, что сами асфальтены более стойки к термодеструкции. Можно предположить и еще одно объяснение этому эффекту. Добавление асфальтенов образует защитный слой на поверхности полимера, непроницаемый для кислорода или изолирующий

от дальнейшего нагревания, т.е. во время термического разложения полимера частицы наполнителя будут накапливаться на поверхности расплавленного полимера, создавая своего рода экран, который действует как физическая защита от тепла для оставшегося полимера и замедляет улетучивание газов полимера, образующихся в результате пиролиза. При добавлении SA происходит сверхаддитивное повышение температуры потери массы образца с 10 до 30 °С с уменьшением количества вводимого наполнителя [185].

Таблица 3.9 – Данные термогравиметрического анализа ПЭ и ПЭ композиций

Образцы	Температура потери массы образца, °С		
	T _{5%}	T _{10%}	T _{50%}
ПЭ	411	422	451
ПЭ+Ат			
2,5 мас. %	427	437	460
5,0 мас. %	426	437	460
7,5 мас. %	427	439	462
ПЭ+А			
2,5 мас. %	429	439	461
5,0 мас. %	432	441	462
7,5 мас. %	433	442	463
ПЭ+SA			
2,5 мас. %	451	463	490
5,0 мас. %	433	449	484
7,5 мас. %	421	443	484

Вторым важным параметром, определяемым с помощью ТГА, является максимальная температура разложения. Полиэтилен имеет максимальную степень разложения (T_{50%}) при температуре около 451 °С. При добавлении асфальта и асфальтенов температура деградации одинакова и примерно равна

461 °С, при добавлении SA – 484 °С, что на 33 °С выше значений для исходного образца. Известно, что полимеры окисляются по механизму цепных реакций, при этом образующиеся продукты термоокисления способствуют ускорению термоокислительной деструкции. Ингибирование свободнорадикальных процессов, происходящих при разложении полимера, вследствие образования веществ, способных взаимодействовать со свободными радикалами с образованием радикалов с меньшей реакционной способностью.

В случае изучения термогравиметрических данных (таблица 3.10), выявлено, что температура начала разложения полипропилена ($T_{5\%}$) при добавлении А увеличивается на 65 °С, с повышением разности температур до 117 °С, с увеличением количества наполнителя. При добавлении SA происходит повышение температуры начала разложения в среднем на 50 °С.

Таблица 3.10 – Данные термогравиметрического анализа ПП и ПП композиций

Образцы	Температура потери массы образца, °С		
	$T_{5\%}$	$T_{10\%}$	$T_{50\%}$
ПП	383	406	469
ПП+А			
2,5 мас. %	449	465	516
5,0 мас. %	505	521	557
7,5 мас. %	501	517	553
ПП+SA			
2,5 мас. %	436	460	530
5,0 мас. %	439	465	534
7,5 мас. %	431	459	533

Введение наполнителей из высокомолекулярных нефтяных компонентов не привело к изменению термостойкости АБС композиций. Все значения температур разложения АБС (таблица 3.11) композиций остались в среднем на уровне 380-390 °С, и значительно не изменились по сравнению с исходным АБС (384 °С).

Таблица 3.11 – Данные термогравиметрического анализа АБС и АБС композиций

Образцы	Температура потери массы образца, °С		
	T _{5%}	T _{10%}	T _{50%}
АБС	385	399	427
АБС+Ат			
2,5 мас. %	384	400	428
5,0 мас. %	391	404	429
7,5 мас. %	393	405	431
АБС+А			
2,5 мас. %	372	396	427
5,0 мас. %	397	406	430
7,5 мас. %	397	406	431
АБС+SA			
2,5 мас. %	376	401	431
5,0 мас. %	381	401	432
7,5 мас. %	362	398	431

Исследование термических свойств полимеров при добавлении наполнителей является важной составляющей, которая учитывается при оценке эксплуатационных свойств полученных образцов.

Необходимо отметить, что наибольшее повышение термостойкости было выявлено при добавлении наполнителей из высокомолекулярных

нефтяных компонентов в полипропилен. Это может иметь большой практический интерес и требует дальнейшего глубокого анализа.

3.1.4 Физико-механические свойства полимерных композиций с нефтяными наполнителями

Известно, что с добавлением наполнителей в полимерную матрицу прочные характеристики могут ухудшиться, что может повлиять на эксплуатационные свойства полимерных электретов. Поэтому было важно изучить влияние наполнителей на механические свойства полимерных композиций.

Введение нефтяных наполнителей в матрицу ПЭ во всех случаях приводит к увеличению прочности материалов (σ_p). Также наблюдается увеличение показателя относительного удлинения (ε) (таблица 3.12) практически для всех композиций полиэтилена (кроме композиций с SA) [183, 185, 199]. Так как часть энергии затрачивается на отслоение матрицы от наполнителя и образование микротрещин, то для разрушения материала требуются большие нагрузки, следовательно, его прочность повышается. Наибольшее повышение прочности наблюдается при добавлении Ат, что может быть связано с наилучшим распределением частиц в матрице полимера из-за смолистого состава наполнителя, что подтверждается изображениями полученными электронной микроскопией (рисунок 3.18).

Таблица 3.12 – Физико-механические свойства ПЭ и его композиций

Образец	σ_p , МПа	ε , %	ПТР, г/10 мин	H_D , ед.
ПЭ	10,2	582,4	1,89	46
ПЭ+Ат				
2,5 мас. %	18,9	719,8	1,96	42
5,0 мас. %	17,4	697,2	2,1	42

Продолжение таблицы 3.12

7,5 мас. %	18,3	768,1	2,2	42
ПЭ + А				
2,5 мас. %	15,5	582,7	1,91	46
5,0 мас. %	17,1	637,6	1,73	47
7,5 мас. %	17,1	687,1	1,7	47
ПЭ + SA				
2,5 мас. %	14,4	537,4	0,51	48
5,0 мас. %	14,3	559,6	1,21	48
7,5 мас. %	13,7	497,5	1,7	48

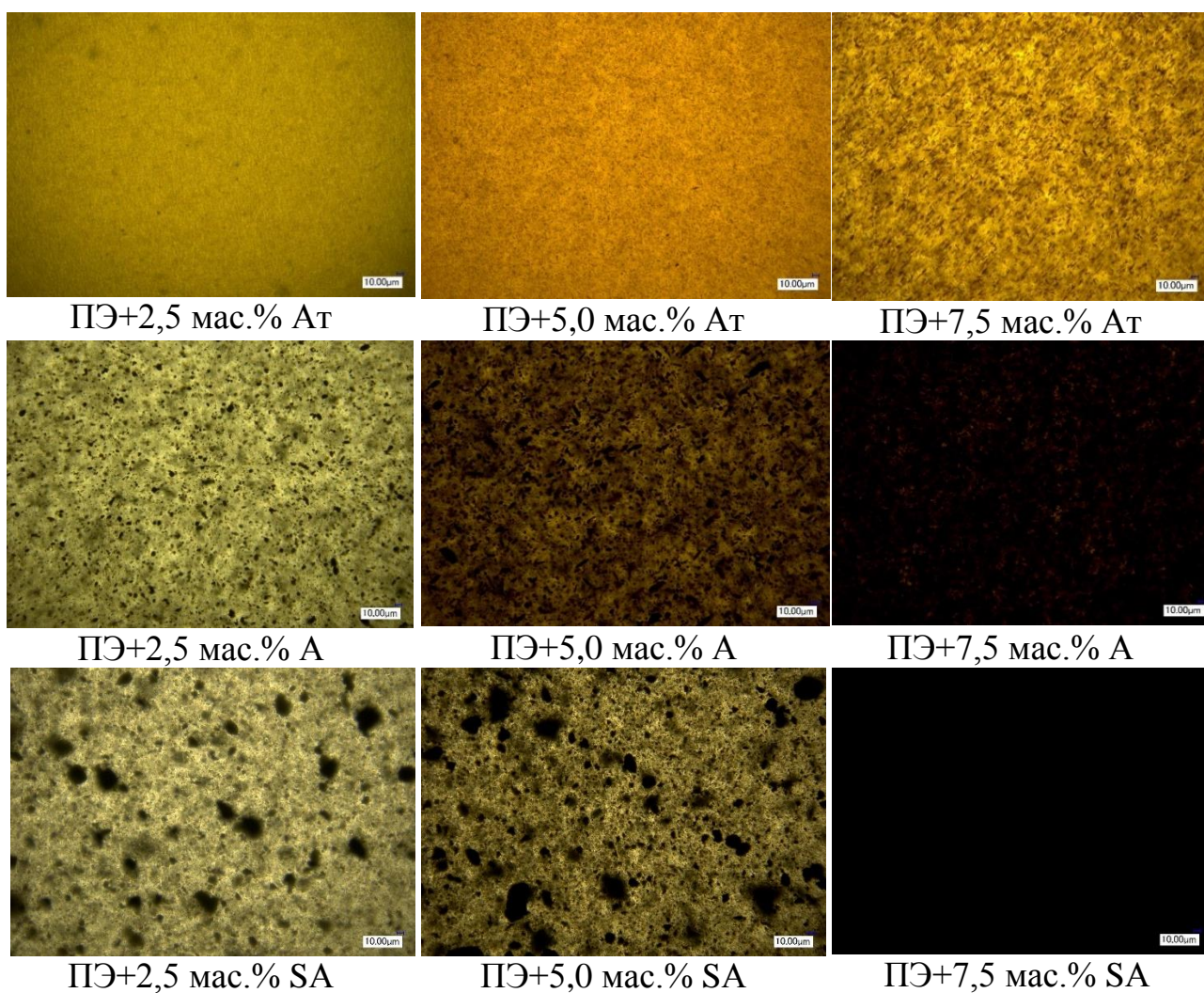


Рисунок 3.18 – Изображения электронной микроскопии для ПЭ композиций с нефтяными наполнителями

Введение высокомолекулярных нефтяных наполнителей в матрицу ПП и АБС, значительно не изменило прочностные свойства полимеров. Показатели, зафиксированные для композиций с нефтяными наполнителями (таблица 3.13-3.14), варьируются разнонаправлено и отсутствует общая тенденция изменений. Возможность передачи напряжения от матрицы к наполнителю настолько снижается (из-за меньшей адгезии между наполнителем и полимером (рисунок 3.19)), что его вклад в увеличении прочности композита начинает конкурировать со снижением прочности матрицы из-за возникающей неравномерности напряжений и развития дефектов. Из-за этого прочность такого композита обычно не увеличивается по сравнению с прочностью матрицы (иногда даже несколько снижается) [200].

Таблица 3.13 – Физико-механические свойства ПП и его композиций

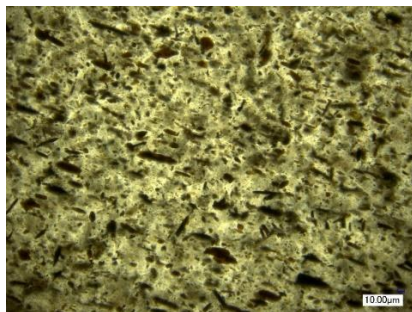
Образец	σ_p , МПа	ϵ , %	ПТР, г/10 мин	H_D , ед.
ПП	28,5	463,6	4,1	67
ПП + А				
2,5 мас. %	27,9	311,4	4,2	65
5,0 мас. %	27,0	301,2	3,9	66
7,5 мас. %	25,7	340,8	3,7	65
ПП + SA				
2,5 мас. %	30,0	452,9	4,5	66
5,0 мас. %	29,1	437,4	4,5	66
7,5 мас. %	28,1	410,9	4,9	66

Таблица 3.14 – Физико-механические свойства АБС и его композиций

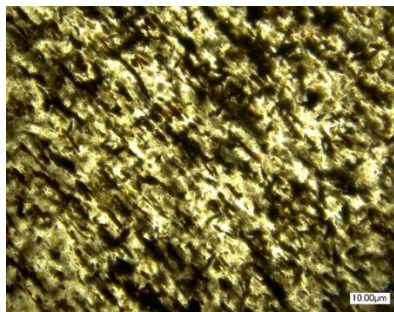
Образец	σ_p , МПа	ϵ , %	ПТР, г/10 мин	H_D , ед.
АБС	42,1	3,7	4,3	76

Продолжение таблицы 3.14

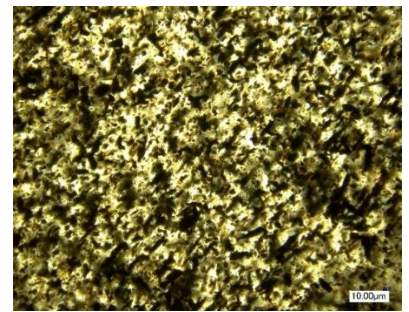
АБС + Ат				
2,5 мас. %	42,0	3,4	4,0	73
5,0 мас. %	42,2	4,7	4,4	75
7,5 мас. %	41,8	3,8	4,6	76
АБС + А				
2,5 мас. %	41,0	4,8	4,1	73
5,0 мас. %	42,9	3,5	4,0	76
7,5 мас. %	41,8	3,6	3,7	75
АБС + SA				
2,5 мас. %	37,3	3,3	3,3	78
5,0 мас. %	36,2	2,8	2,3	78
7,5 мас. %	29,9	2,1	2,0	77



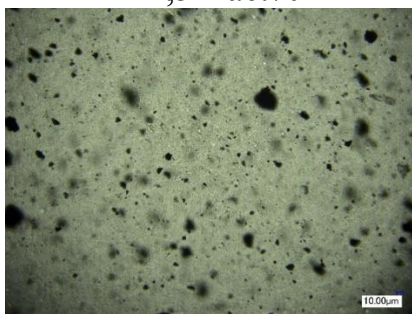
ПП+2,5 мас.% А



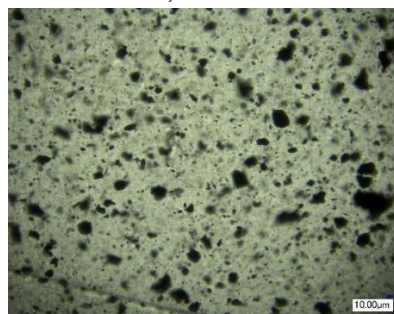
ПП+5,0 мас.% А



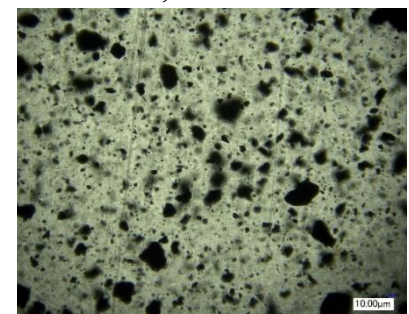
ПП+7,5 мас.% А



ПП+2,5 мас.% SA



ПП+5,0 мас.% SA



ПП+7,5 мас.% SA

Рисунок 3.19 – Распределение наполнителя в полипропиленовой матрице

Разброс в показателях ϵ , скорей всего связан с неравномерностью распределения наполнителя и созданием в матрице полимера «скоплений» наполнителя в одной точке (рисунок 3.19), что приводит к образованию зон концентрации нагрузки, где и происходит разрыв материала. Исключением являются композиции АБС с SA, где происходит заметное снижение предела прочности и относительного удлинения с увеличением степени наполнения АБС, что говорит о плохой адгезии наполнителя в матрице и увеличении жесткости материала с увеличением количества наполнителя.

Таким образом, введение высокомолекулярных нефтяных компонентов в полимерные матрицы ПЭ, ПП и АБС способствует повышению уровня и термической стабильности электретных характеристик. При этом наибольшие показатели электретных свойств достигаются при максимальном наполнении. Также, высокомолекулярные компоненты нефти незначительно изменяют прочностные свойства полимеров и повышают их термостойкость.

В заключение можно отметить, что асфальтены являются перспективными наполнителями для полимерных композитов, которые повышают их механические, тепловые и электретные свойства. Однако, необходимы дальнейшие исследования и разработки для решения проблем, связанных с изменчивым составом и сложностью диспергирования асфальтенов, а также для минимизации их негативного влияния на окружающую среду.

3.2 Характеристики полимерных композиций с монтмориллонитом

Нами отмечено, что полученные композиции с нефтяными наполнителями можно рассматривать как модельные системы и полученные закономерности использовать для прогнозирования изменения уровня термической стабильности электретных характеристик полимеров с традиционными наполнителями.

Используемые частицы асфальтенов и сульфированных асфальтенов имеют нерегулярную форму и состоят из плоских нанослоев. Автор [171] заметил схожесть такой структуры с частицами монтмориллонита (слоистая структура наноагрегатов асфальтенов напоминает слоистую структуру монтмориллонита), который также является широко используемым наполнителем для модификации полимеров.

Поэтому логичным продолжением работы стало исследование влияния монтмориллонита на свойства ПЭ, ПП и АБС [173, 174, 175, 201, 202]. Как и в случае асфальтенов, монтмориллонит вводился в полимерную матрицу как удешевляющий наполнитель, без применения способов его интеркалирования.

3.2.1 Характеристики монтмориллонита

С целью оценки качественного состава монтмориллонита был получен ИК-спектр. Спектры глинистых минералов являются достаточно сложными; интенсивность и положение пиков ИК-поглощения зависит от условий образования минерала и присутствия в нём различных ионов – примесных элементов (Mg, Ca, Fe), находящихся в кристаллической решетке минерала: с увеличением ионного радиуса катиона в минерале пики смещаются в более длинноволновую область. ИК-спектр, показывает, что основные проявленные на них полосы относятся к валентным связям кремния с кислородом и водородом (рисунок 3.20).

Присутствующие две выраженные полосы с максимумами при 465 и 523 см^{-1} , отвечают деформационным колебаниям Al-O-Al- и Si-O-Si-связей в кристаллическом каркасе. Полоса при 799 см^{-1} соответствует Si-O-Si колебаниям колец из SiO_4 тетраэдров. В области 919 см^{-1} можно четко видеть пик октаэдрического слоя. Полоса с главным максимумом 1046 см^{-1} соответствует валентным Si-O-колебаниям кристаллической решетки ММТ. Пики, наблюдаемые в области 2950-2850 см^{-1} , представляют структуру метилена, а пики в области 1470-1370 см^{-1} относятся к валентным колебаниям

Н-С-Н. Эти пики являются признаком четвертичных аммониевых солей внутри структуры монтмориллонита. Интенсивная полоса в области $3200\text{-}3500\text{ см}^{-1}$ и 1640 см^{-1} относятся к ОН- валентным и деформационным колебаниям свободной и связанной воды.

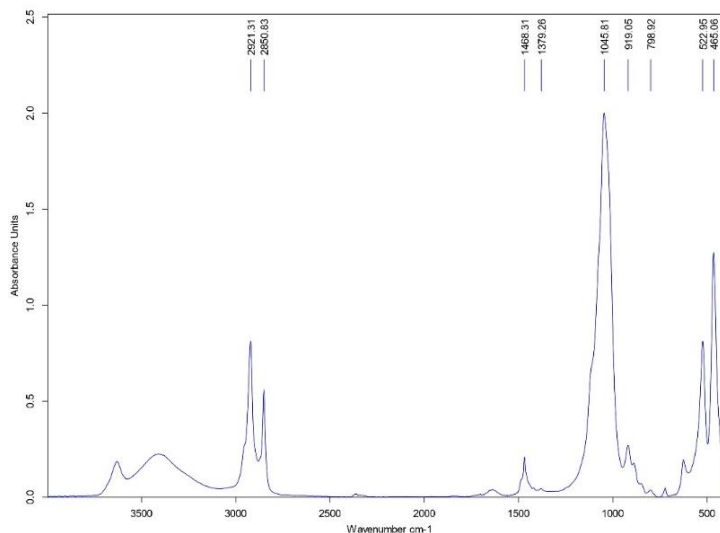


Рисунок 3.20 – ИК-спектры монтмориллонита

3.2.2 Электреты на основе полимерных композиций с монтмориллонитом

Ранее было показано, что оптимальным содержанием минеральных наполнителей для повышения электретных свойств полимеров является 2,0-4,0 мас.%. Поэтому для дальнейшего исследования были приготовлены композиции ПЭ, ПП и АБС с 2,0 и 4,0 мас.% ММТ [203, 204].

По энергии захвата носителей заряда различают мелкие и глубокие ловушки. Величина и стабильность электретных характеристик диэлектрика зависит от количества носителей заряда, захваченных энергетически глубокими ловушками. Зависимость значений $V_{\text{э}}$, E и $\sigma_{\text{эф}}$ полиэтиленового короноэлектрета от времени носит экспоненциальный характер. Резкий спад потенциала поверхности в первые сутки хранения обусловлен

высвобождением носителей заряда из мелких поверхностных энергетических ловушек. Считается [205], что в ПЭ присутствуют в основном мелкие ловушки, поэтому величина потенциала поверхности ПЭ, определяемая количеством инжектированных носителей заряда, попавших в более глубокие энергетические ловушки, низка (рисунок 3.21 – 3.23) [203].

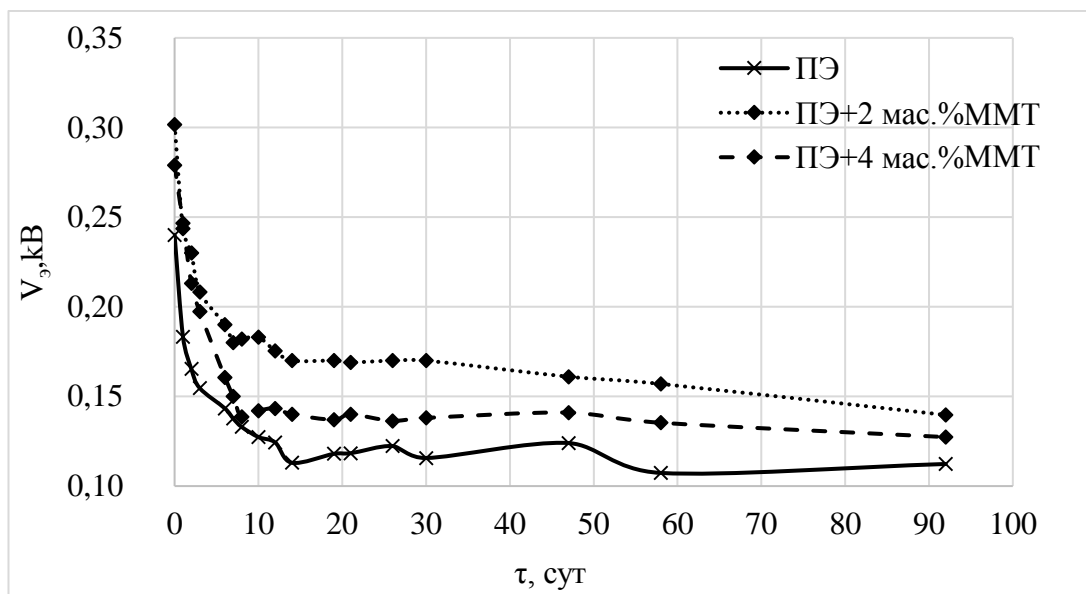


Рисунок 3.21 – Изменение потенциала поверхности ПЭ композиций от времени хранения

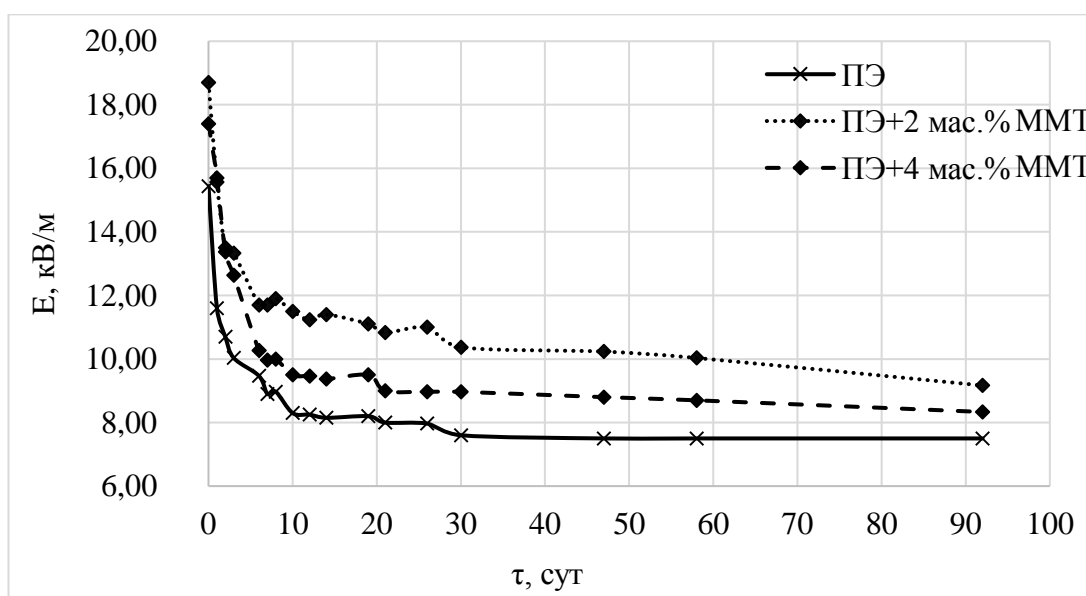


Рисунок 3.22 – Изменение напряженности электрического поля ПЭ композиций от времени хранения

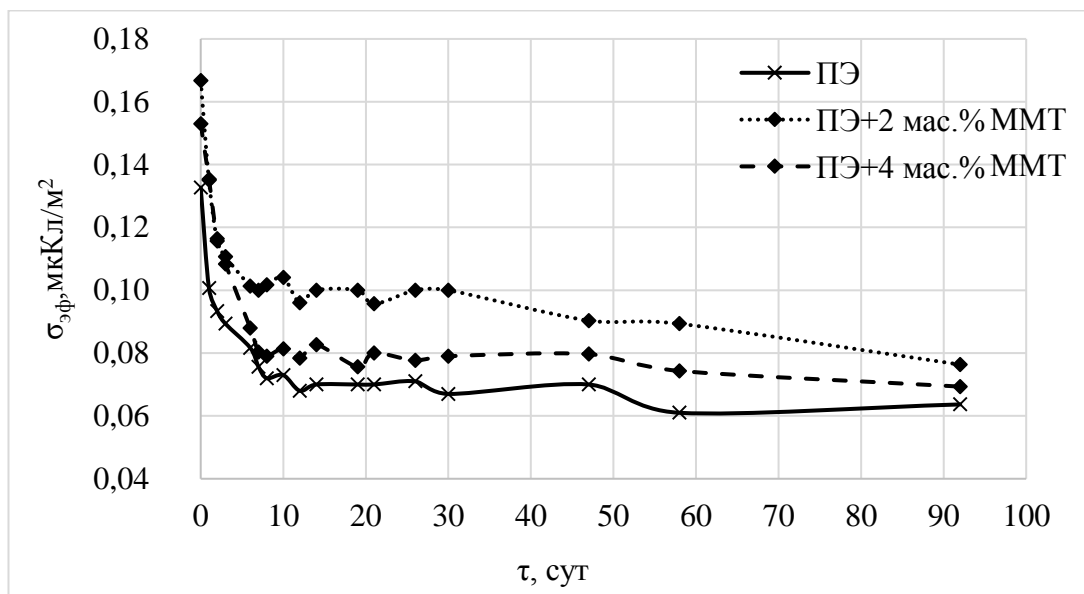


Рисунок 3.23 – Изменение эффективной поверхностной плотности заряда ПЭ композиций от времени хранения

Изменение показателей напряженности электрического поля и эффективной поверхностной плотности заряда полиэтилена во времени аналогичен изменению потенциала поверхности (рисунок 3.22-3.23) [203].

Исследования показали, что введение частиц в полиэтилен способствует повышению его электретных характеристик (рисунок 3.21-3.23). Видно, что электретные свойства композиции полиэтилена с 2,0 или 4,0 мас.% монтмориллонита выше, чем ненаполненного полиэтилена на 25% и 17% соответственно. Для поиска причин увеличения уровня и стабильности электретных свойств композиции полиэтилена с монтмориллонитом, необходимо выяснить какая из нижеперечисленных причин изменения характеристик полимеров при наполнении имеет наибольшее значение [206, 207].

Как уже ранее описывалось в п.п 3.1.2 изменение электретных характеристик полиэтилена при наполнении может быть обусловлено изменением величин объемного и удельного поверхностного электрического сопротивления полиэтиленовых пленок [186] вследствие высоких диэлектрических свойств наполнителя [208]. Однако выяснилось, что

введение монтмориллонита не приводит к принципиальному изменению объемного и удельного поверхностного электрического сопротивления полиэтилена (таблица 3.15), а значит, повышение электретных свойств ПЭ при наполнении не связано с изменением его электропроводности.

Таблица 3.15 – Значения величин объемного и удельного поверхностного электрического сопротивления ПЭ и его композиций

Образец	$\rho_v \times 10^{14}$, Ом·см	$\rho_s \times 10^{12}$, Ом
ПЭ	3,2	4,5
ПЭ + 2,0 мас. % ММТ	4,4	4,5
ПЭ + 4,0 мас. % ММТ	4,5	4,6

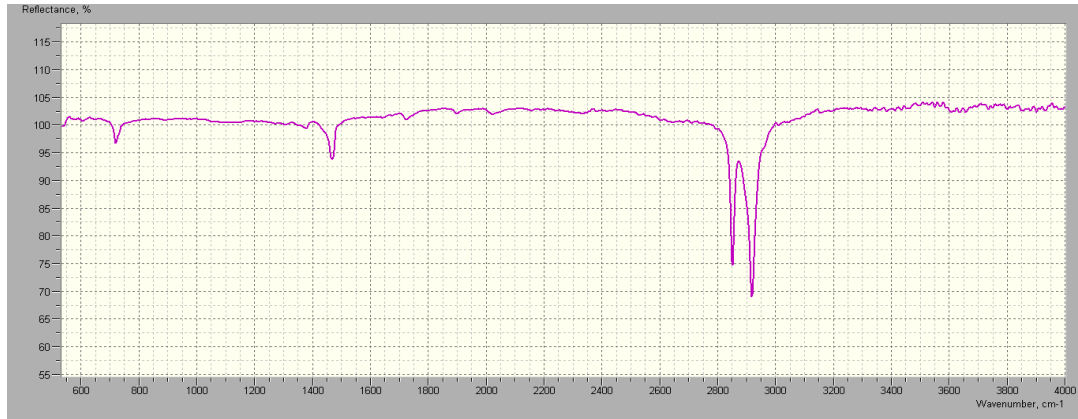
Изменение подвижность макромолекул, оцениваемая показателем текучести расплава (таблица 3.16), имеет место. Происходит снижение ПТР ПЭ на ~11% при введении 2,0 мас.% ММТ и на ~40% при введении 4,0 мас.% ММТ связано с тем, что твердые частицы наполнителя не деформируются в расплаве, что препятствует течению полимера. Также, прямой взаимосвязи величины снижения значений ПТР и роста значения $V_{\text{э}}$, E , $\sigma_{\text{эф}}$ полиэтилена при наполнении не наблюдается. Это говорит о том, что и эта причина изменения электретных свойств полимера не носит решающий характер [173, 203].

Таблица 3.16 - Значения показателя текучести расплава полиэтилена и его композиций с монтмориллонитом

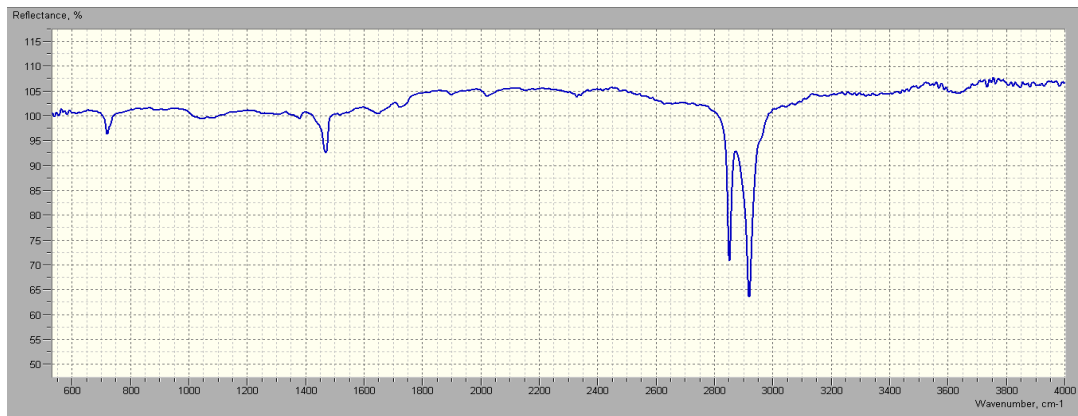
Композиция	ПЭ	ПЭ+2,0 мас.% ММТ	ПЭ+4,0 мас.% ММТ
ПТР, г/10 мин	0,916	0,804	0,570

Особых изменений в химической структуре электретных полимерных композиций, при добавлении монтмориллонита, проанализированных по

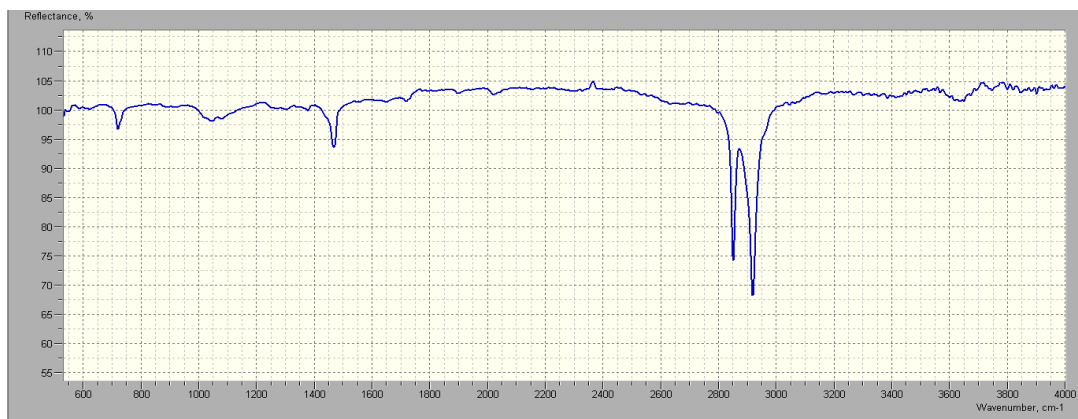
пикам соответствующим колебаниям группы $-\text{CH}_2-$ и интенсивности полос поглощения кислородосодержащих групп ($1080-1880 \text{ см}^{-1}$), не выявлено (рисунок 3.24).



а



б



в

Рисунок 3.24 – ИК-спектр поверхности образцов обработанных в поле коронного разряда: а – ПЭ, б – ПЭ+2,0 мас.% ММТ, в – ПЭ+4,0 мас.% ММТ

Исследуемые пленки на основе композиций с монтмориллонитом были подвергнуты термическому воздействию – выдержке при температуре 130°C в течение 60 мин. На рисунке 3.25 показана разница V_s образцов между начальным значением и значением через 24 часа после термического воздействия. Из рисунка 3.25 видно, что стабильность потенциала поверхности полиэтиленовых пленок с увеличением объемного содержания ММТ в композиции растет – изменение электростатических свойств композиций полиэтилена с 4,0 мас.% наполнителя при нагреве минимально, что не связано с повышением $T_{пл}$ (рисунок 3.26).

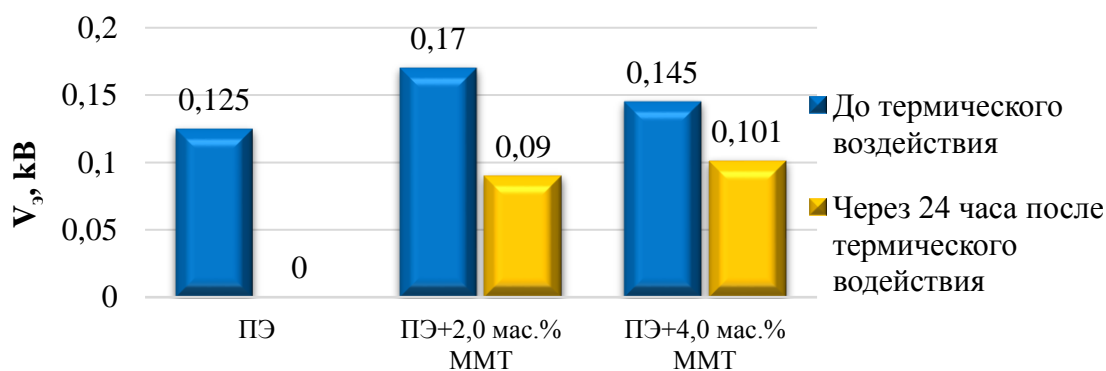


Рисунок 3.25 – Изменение потенциала поверхности до и после термического воздействия на электрет

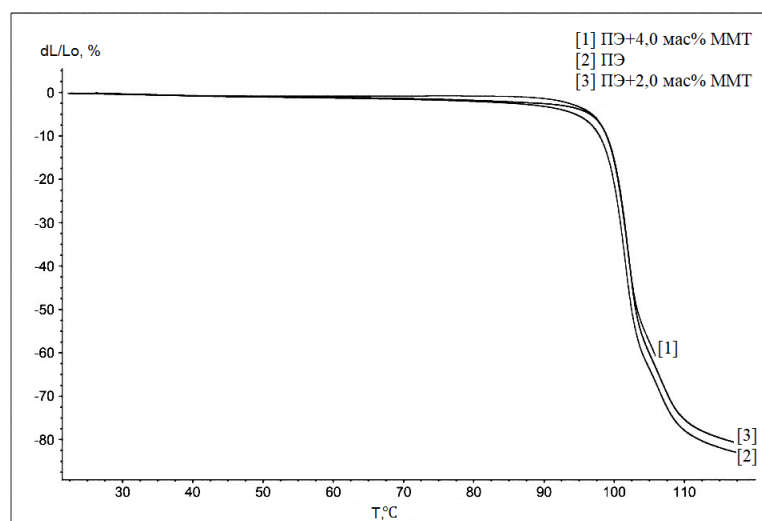


Рисунок 3.26 – Кривые термомеханического анализа для полиэтилена и его композиций с 2,0 и 4,0 мас. % монтмориллонита

Если вышеуказанные рассуждения верны, то тогда такая же картина изменения электретных свойств должна наблюдаться и для систем полипропилен/монтмориллонит, АБС/монтмориллонит. Ниже рассмотрим эти системы.

Полипропилен обладает хорошими диэлектрическими показателями, важными при создании электретных материалов, отличной гидрофобностью и низкой газопроницаемостью, пригоден для использования в условиях высокой влажности. Поскольку электретные заряды в полипропилене распадаются с течением времени, потенциальные улучшения электретных свойств полипропилена имеют большое значение. Улучшения могут быть достигнуты за счет структурных изменений ПП, как и для ПЭ. Эти изменения могут быть осуществлены различными способами, такими как растяжение материала, изменение его кристалличности или добавление зародышеобразующих агентов, таких как производные трисаида на основе трифениламина. Другой возможностью удержания заряда в ПП является включение определенных частиц наполнителя в полимерную матрицу [209].

Исследование электретных свойств полипропилена, обработанных в поле коронного разряда, показало следующее. Введение 2,0 и 4,0 мас.% ММТ приводит к повышению потенциала поверхности в 2 и 2,5 раза соответственно (на 30-ые сутки хранения) относительно исходного образца (рисунок 3.27). Значения максимума изменений электретных свойств полипропилена при добавлении монтмориллонита, на 30-ые сутки хранения, в случае сравнения с полиэтиленом, смещено в большую сторону (для ПЭ увеличение в 1,5 раза, для ПП в 2-2,5 раза), так как происходит неравномерное распределение наполнителя в полимере [202, 210, 211].

Изменение показателей напряженности электрического поля и эффективной поверхностной плотности заряда полиэтилена во времени аналогичен изменению потенциала поверхности (рисунок 3.27-3.29).

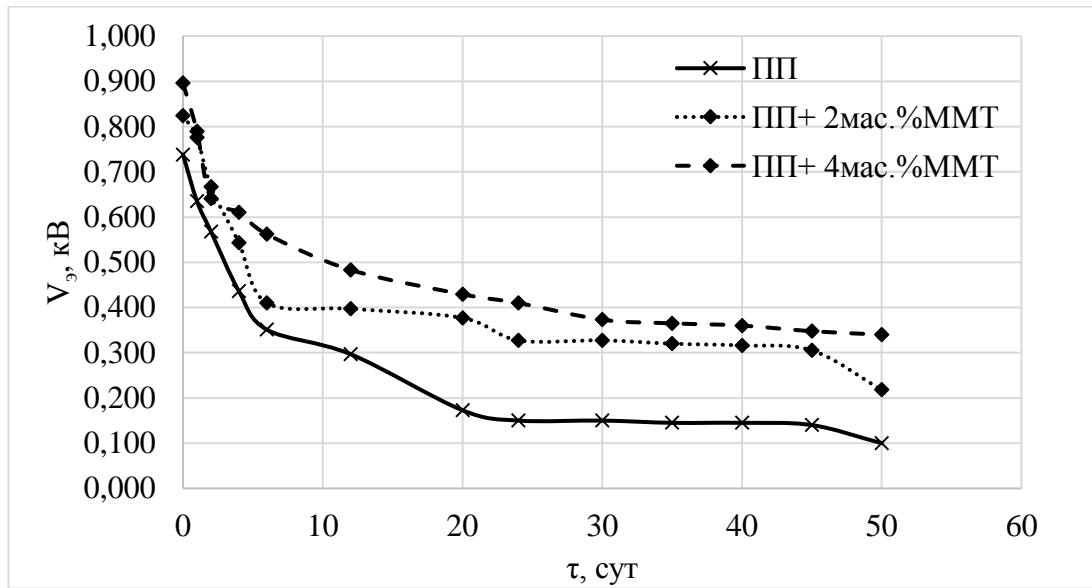


Рисунок 3.27 – Изменение потенциала поверхности ПП композиций от времени хранения

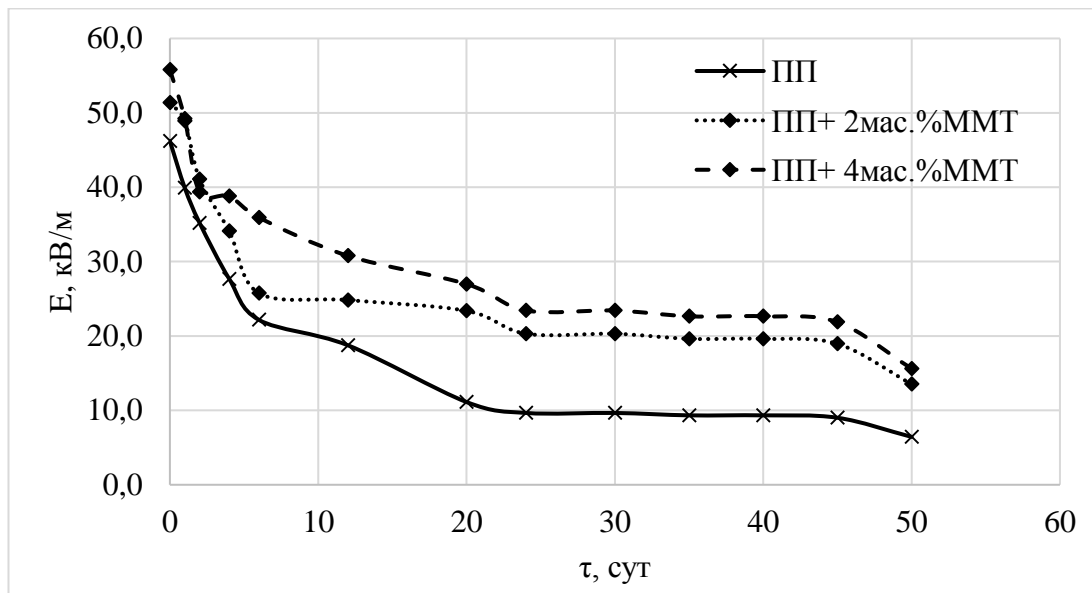


Рисунок 3.28 – Изменение напряженности электрического поля ПП композиций от времени хранения

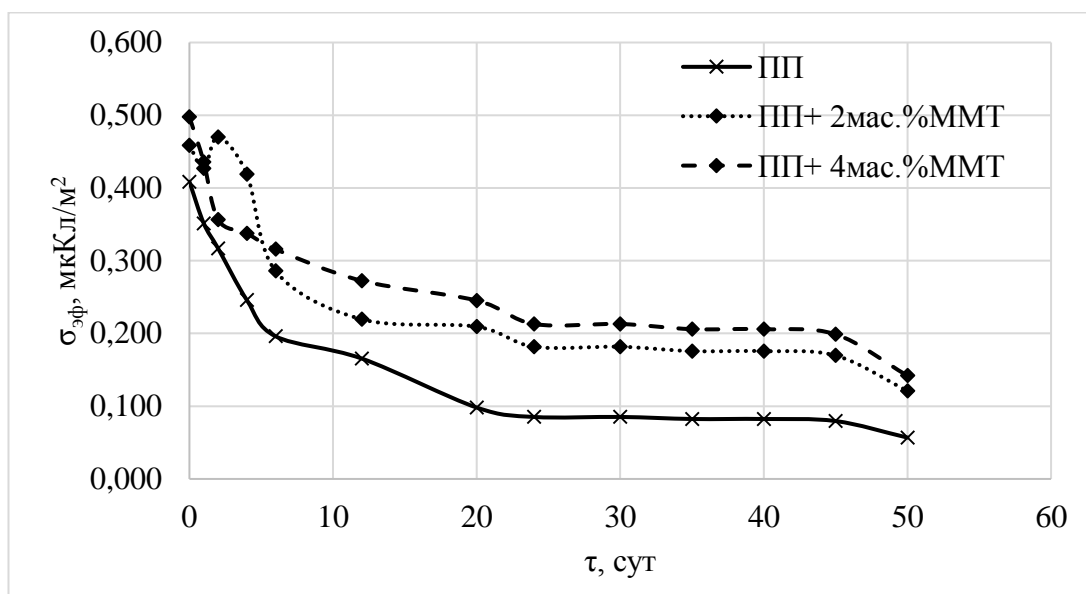


Рисунок 3.29 – Изменение эффективной поверхностной плотности заряда ПП композиций от времени хранения

Изменение потенциала поверхности АБС-пластика с введением наполнителя, идентично изменению электретных характеристик ПЭ электретов. При наполнении 2,0 и 4,0 мас.% ММТ потенциал поверхности повышается в 3,5 и 1,7 раза соответственно (рисунок 3.30-3.32).

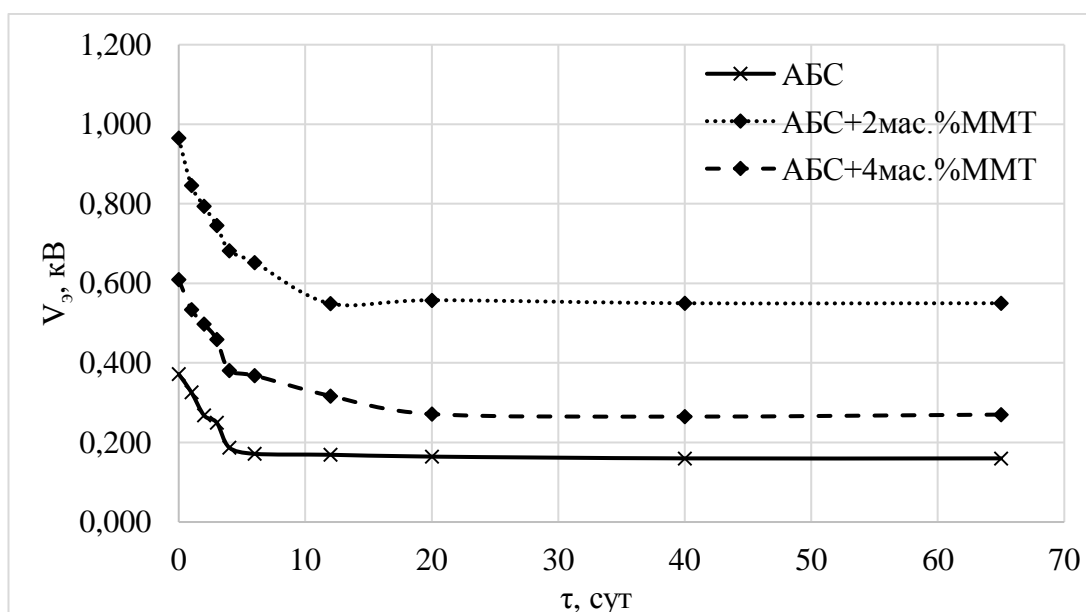


Рисунок 3.30 – Изменение потенциала поверхности АБС композиций от времени хранения

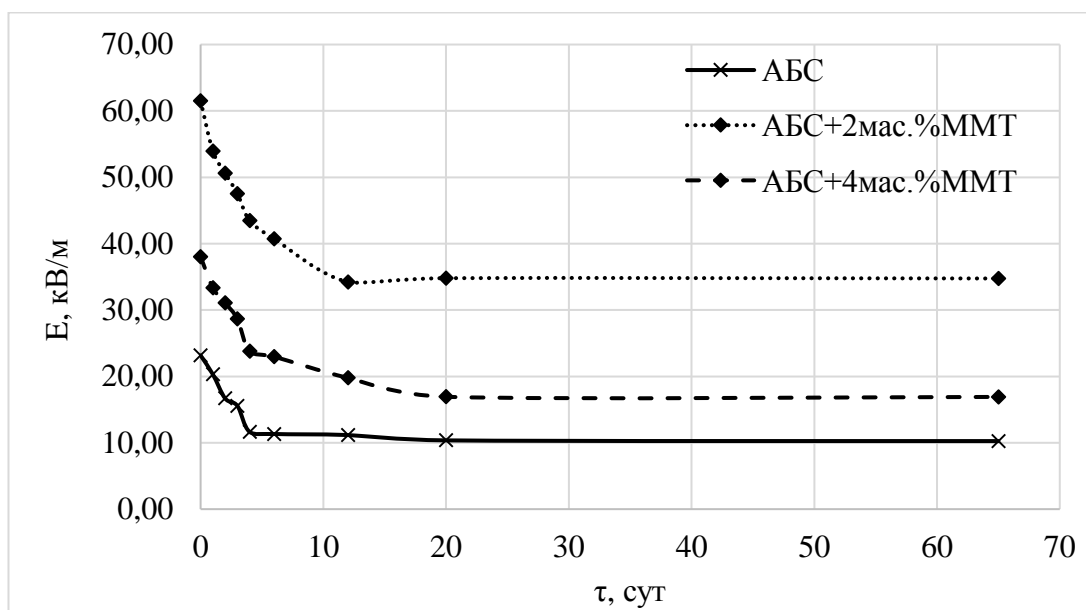


Рисунок 3.31 – Изменение напряженности электрического поля АБС композиций от времени хранения

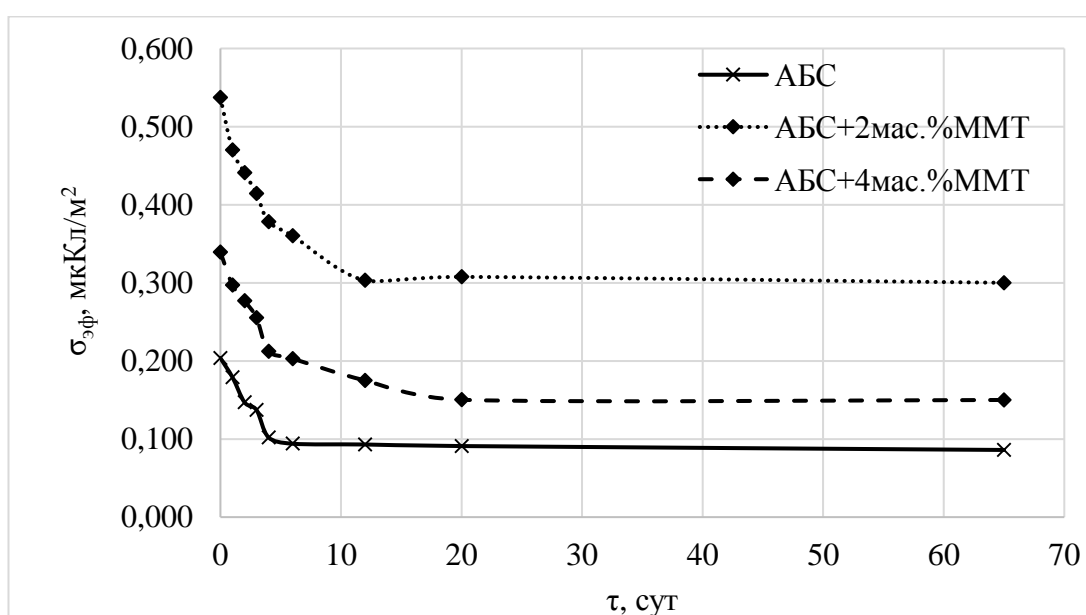


Рисунок 3.32 – Изменение эффективной поверхностной плотности заряда АБС композиций от времени хранения

Это подтверждает рассуждение о том, что изменение электретных характеристик при добавлении наполнителя происходит из-за появления в материале новых структурных элементов, способных выступать в качестве ловушек инжектируемые носители зарядов.

3.2.3 Термические свойства полимерных композиций с монтмориллонитом

Ранее (п. 3.2.2) было показано, что добавление монтмориллонита в полиэтилен способствует изменению температур переходных состояний, поэтому было интересно посмотреть влияние наполнителя на термостойкость полиэтилена.

Описанные в п. 3.2.2 показатели ПТР композиций и исходного полимера показали, что с добавлением наполнителя значения ПТР снижаются за счет твердых частиц, которые не деформируются в расплаве и препятствуют течению полимера, и за счет образования на поверхности частиц монтмориллонита, слоя адсорбированных макромолекул полимера. Однако, при многократном продавливании композиций через прогретый капиллярный вискозиметр наблюдается интересная картина (таблица 3.17). Для ненаполненного полиэтилена значения ПТР уменьшаются, что довольно логично, учитывая протекающие процессы механодеструкции с последующими процессами сшивки макромолекул при нагревании композиции. Но для композиций ПЭ с ММТ этого не наблюдается – многократная переработка полимерных композитов ведет увеличению значений ПТР, что свидетельствует о значительном снижении скорости сшивки макромолекул. Вероятно, частицы монтмориллонита выступают центрами гибели макрорадикалов, что предотвращает сшивку макромолекул.

Таблица 3.17 – Значения показателя текучести расплава полиэтилена и его композиций с монтмориллонитом при одно-, трех- и пятикратного продавливании через нагретый капилляр

Композиция	ПЭ			ПЭ+2,0 мас.% ММТ			ПЭ+4,0 мас.% ММТ		
	1	3	5	1	3	5	1	3	5
Кратность измерения									
ПТР, г/10 мин	0,916	0,802	0,770	0,804	0,894	0,935	0,570	0,582	0,668

Вполне возможно, что введение наполнителя в полиэтилен, повысило температурную стабильность материала, т.е. значительно увеличилась теплостойкость полиэтилена. Действительно, термическая стабильность полимера, определенная методом термогравиметрического анализа, при введении 2,0 и 4,0 мас. % монтмориллонита повышается. На рисунке 3.33 (а) и по таблице 3.18 видно увеличение температуры пятипроцентной потери массы композитов полиэтилена с наполнителем на 8 °С по отношению к исходному полимеру [173, 203].

Объяснением повышения термостойкости полиэтилена при введении монтмориллонита может служить уменьшение активности макромолекул из-за тесного взаимодействия между молекулами полимера и наполнителя, соответственно необходимость большей энергии для активации.

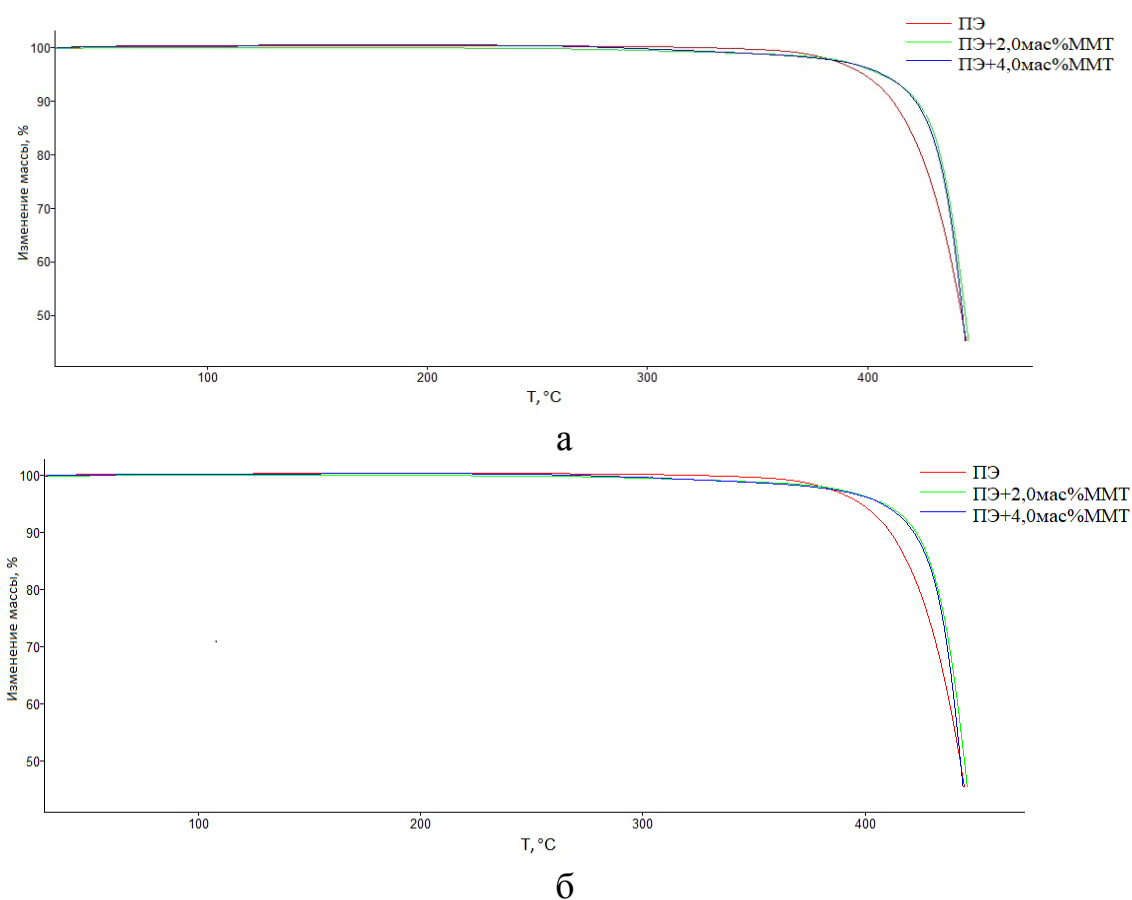


Рисунок 3.33 – Кривые термогравиметрического анализа для полиэтилена и его композиций с 2,0 и 4,0 мас. % ММТ: а – не обработанные в поле коронного разряда; б – электретные образцы

Перевод полиэтилена в электретное состояние не оказывает значительное влияние на показатели его термостабильности. Однако, показатель термостойкости, выраженный температурой пятипроцентной потери массы образца, для обработанных композиций с 2,0 и 4,0 мас. % монтмориллонита в поле коронного разряда, на 10 °С выше, чем у исходного электретированного полиэтилена и на 2 °С выше, чем у неэлектретированных композиций (рисунок 3.33 б).

Объяснение данного факта видится в следующем. Известно [190, 212, 213], что в полимерных композитах граница раздела фаз «полимер-наполнитель» выступает поставщиком энергетических ловушек носителей заряда с высокой энергией активации. По-видимому, именно эти имеющиеся заряды «перетаскивают» на себя радикалы, образованные в процессе термической и механической деструкции. То есть радикалы взаимодействуют не с макромолекулами полимера (что приводит либо к разрушению, либо к сшивке полимера), а с поверхностью активных частиц наполнителя, выступающих, одновременно, в качестве энергетических ловушек инжектированных носителей заряда.

Результаты полученные по данным термогравиметрической кривой для ПЭ композиций с ММТ коррелируются с изменением температур ПЭ композиций с нефтяными наполнителями. Замечено, незначительное изменение температуры начала разложения ($T_{5\%}$) в среднем на 10 °С (таблица 3.18).

Таблица 3.18 – Данные термогравиметрического анализа ПЭ и ПЭ композиций

Образцы	Температура потери массы образца, °С		
	$T_{5\%}$	$T_{10\%}$	$T_{50\%}$
ПЭ	398	411	442
ПЭ+2,0 мас.% ММТ	407	422	444
ПЭ+4,0 мас.% ММТ	409	422	443

По данным температуры потери массы образца (таблица 3.19), полученным из термогравиметрических кривых, для ПП композиций с монтмориллонитом, как и для композиций ПП с наполнителями из высокомолекулярных нефтяных компонентов, происходит значительное повышение термостойкости композиций. Наблюдается изменение температуры начала разложения в среднем на 100 °С, при этом изменение температуры сопоставимо с изменением количества наполнителя.

Таблица 3.19 – Данные термогравиметрического анализа ПП и ПП композиций

Образцы	Температура потери массы образца, °С		
	T _{5%}	T _{10%}	T _{50%}
ПП	349	377	421
ПП+2,0 мас.% ММТ	443	469	505
ПП+4,0 мас.% ММТ	456	480	509

По данным температуры потери массы образца (таблица 3.20), полученным из термогравиметрических кривых, для АБС композиций с монтмориллонитом, как и для композиций АБС с наполнителями из высокомолекулярных нефтяных компонентов, значительных изменений термостойкости полимера с введением наполнителя не происходит.

Таблица 3.20 – Данные термогравиметрического анализа АБС и АБС композиций

Образцы	Температура потери массы образца, °С		
	T _{5%}	T _{10%}	T _{50%}
АБС	443	457	491
АБС+2,0 мас.% ММТ	442	460	498
АБС+4,0 мас.% ММТ	429	454	497

Добавление монтмориллонита дает возможность получить полимерные композиции с повышенной термостойкостью. Температура разложения ПП смещается в среднем на 100 °С, относительно исходного образца.

3.2.4 Физико-механические свойства полимерных композиций с монтмориллонитом

Известно, что с добавлением наполнителей в полимерную матрицу прочные характеристики могут ухудшиться, что может повлиять на эксплуатационные свойства полимерных электретов. Поэтому было важно изучить влияние монтмориллонита на механические свойства полимерных композиций. Проведенные исследования показали, что добавление монтмориллонита, в количестве 2,0 и 4,0 мас. % в полиэтиленовую и полипропиленовую матрицу, влияния на изменение прочности при разрыве не оказывает (таблица 3.21-3.22). Объяснением эту может служить, как и в случае с нефтяными наполнителями, возникновение неравномерности напряжений и различных дефектов [173, 200, 203].

Таблица 3.21 – Физико-механические свойства ПЭ и ПЭ композиций

	ПЭ	ПЭ+2,0 мас.% ММТ	ПЭ+4,0 мас.% ММТ
Исходный образец	$\sigma_p = 21,8 \text{ МПа}$ $\varepsilon = 908,3\%$ $H_D = 46 \text{ ед.}$	$\sigma_p = 22,2 \text{ МПа}$ $\varepsilon = 940,9\%$ $H_D = 47 \text{ ед.}$	$\sigma_p = 22 \text{ МПа}$ $\varepsilon = 933,7\%$ $H_D = 47 \text{ ед.}$
Образец, обработанный в поле коронного разряда	$\sigma_p = 22,5 \text{ МПа}$ $\varepsilon = 934,3\%$	$\sigma_p = 22,1 \text{ МПа}$ $\varepsilon = 934,2\%$	$\sigma_p = 22,5 \text{ МПа}$ $\varepsilon = 949,4 \%$

Таблица 3.22 – Физико-механические свойства ПП и ПП композиций

	ПП	ПП+2,0 мас.% ММТ	ПП+4,0 мас.% ММТ
Исходный образец	$\sigma_p = 28,9$ МПа $\varepsilon = 596$ % $H_D = 67$ ед.	$\sigma_p = 27,1$ МПа $\varepsilon = 245$ % $H_D = 65$ ед.	$\sigma_p = 27,6$ МПа $\varepsilon = 142$ % $H_D = 66$ ед.
Образец, обработанный в поле коронного разряда	$\sigma_p = 27,4$ МПа $\varepsilon = 644$ %	$\sigma_p = 28,9$ МПа $\varepsilon = 358$ %	$\sigma_p = 29,3$ МПа $\varepsilon = 197$ %

Изменение относительного удлинения, с увеличением количества наполнителя может быть связано с совместимостью полипропилена с монтмориллонитом и с трудностью реализации высокой степени расслоения частиц слоистого наполнителя на единичные нанослои в полимерной матрице [214].

При добавлении монтмориллонита в АБС-пластик, наблюдается некоторое понижение прочности при разрыве на одинаковые значения при добавлении как 2,0 так и 4,0 мас.% наполнителя (таблица 3.23).

Таблица 3.23 – Физико-механические свойства АБС и АБС композиций

	АБС	АБС+2,0 мас.% ММТ	АБС+4,0 мас.% ММТ
Исходный образец	$\sigma_p = 42,4$ МПа $\varepsilon = 5,7$ % $H_D = 76$ ед.	$\sigma_p = 35,3$ МПа $\varepsilon = 4$ % $H_D = 74$ ед.	$\sigma_p = 35,7$ МПа $\varepsilon = 3,6$ % $H_D = 76$ ед.
Образец, обработанный в поле коронного разряда	$\sigma_p = 42,4$ МПа $\varepsilon = 5,4$ %	$\sigma_p = 35,6$ МПа $\varepsilon = 4,3$ %	$\sigma_p = 36,2$ МПа $\varepsilon = 4$ %

Такое влияние обусловлено рядом причин. Первая причина – это наличие на поверхности частиц наполнителя адсорбированных макромолекул полимера. Часть макромолекулы адсорбируется на твердой поверхности и оказывается неподвижной. Эта неподвижность передается на некоторое расстояние по длине макромолекулы, уменьшая ее подвижность. Чем ближе сегмент адсорбированной макромолекулы к твердой поверхности, тем меньшим количеством степеней свобод он обладает. В результате этого у твердой поверхности наполнителя образуется слой полимера с пониженной подвижностью. Поскольку удельная поверхность монтмориллонита высока, то доля полимера с пониженной подвижностью может быть довольно значительной. Наличие части «заторможенных» макромолекул затрудняет деформацию композиции. Вторая причина снижения величины деформации связана с тем, что модуль упругости монтмориллонита гораздо выше модуля упругости полимера и частицы наполнителя не способны к столь большим деформациям.

Твердость полимерных композиций при добавлении монтмориллонита не изменяется.

Обработка образцов полимерных композиций в поле коронного разряда, особого влияния на изменение их механических свойств не оказывает.

Введение монтмориллонита в различные полимерные матрицы, такие как ПЭ, ПП и АБС однозначно приводит к улучшению электретных характеристик в среднем в 2-3 раза. При этом не оказывая значительного влияния на прочностные свойства полимеров. Также замечено, что монтмориллонит оказывает термостабилизирующее действие при добавлении его в полимер.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1) Получены наполнители, рекомендуемые для создания полимерных композитов: асфальтены с нерегулируемой формой частиц, с бимодальным распределением размера частиц, изменяющимся от 1,7 до 260 мкм, средним размером частиц 44 мкм, удельной поверхностью 1,6 м²/г; сульфированные асфальтены высокой дисперсности, с нерегулируемой формой частиц близкой к сферической, с бимодальным распределением размера частиц, изменяющийся от 0,8 до 200 мкм, средним размером частиц 30 мкм, удельной поверхностью 7,9 м²/г.

2) Введение высокомолекулярных компонентов нефти в полимеры приводит к повышению их электретных характеристик. Выявлено повышение электретных свойств полимеров при введении 7,5 мас.% сульфированных асфальтенов с 0,125 кВ до 0,691 кВ для ПЭ, с 0,088 кВ до 0,099 кВ для ПП и с 0,161 кВ до 0,511 кВ для АБС (на 30-е сутки хранения). Увеличение значений электретных свойств полимера при введении наполнителя связано с появлением новых видов энергетических ловушек инжектированных носителей заряда.

3) Впервые получены полимерные композиции на основе ПЭ, ПП и АБС-пластика с сульфированными асфальтенами. Показано, что введение модифицированных асфальтенов в количестве 2,5-7,5 мас.% приводит к увеличению термостойкости полиэтилена на 35-40 °С, полипропилена на 60-65 °С; и повышению прочности на разрыв ПЭ на 40%.

4) Насыщение поверхности асфальтенов сульфокислотными и карбоксильными группами при их модифицировании приводит к тому, что на границе раздела фаз «полимер-наполнитель» появляются ловушки с более высокой энергией захвата, что приводит к еще большему повышению уровня (почти в 2 раза) и термостабильности (на 35-60 °С) электретных характеристик

композитов по сравнению с композициями полимеров с исходными асфальтенами.

5) Впервые показано сверхаддитивное повышение термостойкости полимерных композиций при добавлении сульфированных асфальтенов (на ~40 °С для ПЭ и на ~60 °С для ПП) за счет их большей устойчивости к термодеструкции.

б) Выявленные закономерности влияния высокомолекулярных компонентов нефти на электретные свойства ПЭ, ПП и АБС распространяются и на композиции этих полимеров с монтмориллонитом. При наполнении монтмориллонитом наблюдается повышение электретных свойств полимеров (с 0,120 кВ до 0,170 кВ для ПЭ, с 0,150 кВ до 0,373 кВ для ПП и с 0,160 кВ до 0,551 кВ для АБС на 30-е сутки хранения) и повышение их термостойкости (на 10 °С для ПЭ и на 80 °С для ПП) с сохранением прочности композиционного материала.

Перспективным направлением дальнейших исследований является изучение других видов модификации асфальтенов для получения дисперсных наполнителей; изучение структуры и свойств полимерных композиционных материалов на основе рассмотренных и других крупнотоннажных полимеров с модифицированными асфальтенами; изучение возможности использования полученных наполнителей в качестве стабилизаторов при вторичной переработке полимеров. Другим важным направлением развития данной работы может быть получение изделий для использования в строительной области.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Колосова, А. С. Современные полимерные композиционные материалы и их применение/ А. С. Колосова, М. К. Сокольская, И. А. Виткалова, А. С. Торлова, Е. С. Пикалов // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. – 2018. – №. 5-1. – С. 245-256
2. Kamkar, M. Application of nonlinear rheology to assess the effect of secondary nanofiller on network structure of hybrid polymer nanocomposites / M. Kamkar, E. Aliabadian, A. Shayesteh Zeraati, U. Sundararaj // Physics of Fluids. – 2018. – V. 30. – №. 2. – P. 023102.
3. Kamkar, M. Structural characterization of CVD custom-synthesized carbon nanotube/polymer nanocomposites in large-amplitude oscillatory shear (LAOS) mode: Effect of dispersion characteristics in confined geometries / M. Kamkar, S. Sadeghi, M. Arjmand, U. Sundararaj // Macromolecules. – 2019. – V. 52. – №. 4. – P. 1489-1504.
4. Luo, D. et al. Effect of shape and size of nanofillers on the viscoelasticity of polymer nanocomposites / D. Luo, H. Wu, H. Li, W. Zhang, L. Zhang, Y. Gao // Polymer. – 2022. – V. 246. – P. 124750.
5. Müller, K. Review on the processing and properties of polymer nanocomposites and nanocoatings and their applications in the packaging, automotive and solar energy fields/ K. Müller, E. Bugnicourt, M. Latorre, M. Jorda, Y. Echegoyen Sanz, J. M. Lagaron, M. Schmid // Nanomaterials. – 2017. – V. 7. – №. 4. – P. 74.
6. Kamkar, M. A review on novel applications of asphaltenes: A valuable waste/ M. Kamkar, G. Natale // Fuel. – 2021. – V. 285. – P. 119272.
7. Mullins, O. C. The asphaltenes / O. C. Mullins // Annual review of analytical chemistry. – 2011. – V. 4. – №. 1. – P. 393-418.

8. Zuo, P. Asphaltenes: Separations, structural analysis and applications/ P. Zuo, S. Qu W. Shen // *Journal of Energy Chemistry*. – 2019. – V. 34. – P. 186-207.
9. Chen, L. Yen–mullins model applies to oilfield reservoirs/ L. Chen, A. Bertolini, F. Dubost, V. Achourov, S. Betancourt, J. A. Cañas, O. C. Mullins // *Energy & Fuels*. – 2020. – V. 34. – №. 11. – P. 14074-14093.
10. Schuler, B. Overview of asphaltene nanostructures and thermodynamic applications / B. Schuler, Y. Zhang, F. Liu, A. E. Pomerantz, A. B. Andrews, L. Gross, O. C. Mullins // *Energy & Fuels*. – 2020. – V. 34. – №. 12. – P. 15082-15105.
11. Nagornova, O. A. Preparation of asphaltene-based anion-exchange resins and their adsorption capacity in the treatment of phenol-containing wastewater / O. A. Nagornova, L. E. Foss, K. V. Shabalin, L. I. Musin, D. N. Borisov, M. R. Yakubov // *Petroleum Chemistry*. – 2021. – V. 61. – P. 624-630.
12. Siddiqui, M. N. Chlorination, nitration, and amination reactions of asphaltene / M. N. Siddiqui, I. W. Kazi // *Petroleum science and technology*. – 2014. – V. 32. – №. 24. – P 2987-2994.
13. Boczkaj, G. Novel stationary phases based on asphaltenes for gas chromatography / G. Boczkaj, M. Momotko, D. Chruszczyk, A. Przyjazny, M. Kamiński // *Journal of Separation Science*. – 2016. – V. 39. – №. 13. – P. 2527-2536.
14. Plata-Gryl, M. Highly effective asphaltene-derived adsorbents for gas phase removal of volatile organic compounds / M. Plata-Gryl, M. Momotko, S. Makowiec, G. Boczkaj // *Separation and Purification Technology*. – 2019. – V. 224. – P. 315-321.
15. Rabeea, M. A. High porosity activated carbon synthesis using asphaltene particles / M. A. Rabeea, T. A. Zaidan, A. H. Ayfan, A. A. Younis // *Carbon letters*. – 2020. – V. 30. – P. 199-205.

16. Wang, X. Monodisperse carbon microspheres synthesized from asphaltene / X. Wang, J. Guo, X. Yang, B. Xu // *Materials Chemistry and Physics*. – 2009. – V. 113. – №. 2-3. – P. 821-823.
17. Natarajan, A. Preparation of solid and hollow asphaltene fibers by single step electrospinning / A. Natarajan, S. C. Mahavadi, T. S. Natarajan, J. H. Masliyah, Z. Xu // *Journal of Engineered Fibers and Fabrics*. – 2011. – V. 6. – №. 2. – P. 155892501100600201.
18. Abdullah, M. M. S. Novel magnetic iron oxide nanoparticles coated with sulfonated asphaltene as crude oil spill collectors / M. M. S. Abdullah, H. A. Al-Lohedan, A. M. Atta // *RSC advances*. – 2016. – V. 6. – №. 64. – P. 59242-59249.
19. Enayat, S. From crude oil production nuisance to promising energy storage material: Development of high-performance asphaltene-derived supercapacitors / S. Enayat, M. K. Tran, D. Salpekar, M. A. Kabbani, G. Babu, P. M. Ajayan, F. M. Vargas // *Fuel*. – 2020. – V. 263. – P. 116641.
20. Hojiyev, R. Development of a clay-polymer compatibility approach for nanocomposite applications / R. Hojiyev, Y. Ulcay, M. S. Çelik // *Applied Clay Science*. – 2017. – V. 146. – P. 548-556.
21. Eshraghian, A. Asphaltene/polymer composites: Morphology, compatibility, and rheological properties / A. Eshraghian, M. Kamkar, U. Sundararaj // *The Canadian Journal of Chemical Engineering*. – 2023. – V. 101. – №. 3. – P. 1421-1439.
22. Zhang, Z. Morphology, thermal stability and rheology of poly(propylene carbonate)/organoclay nanocomposites with different pillaring agents / Z. Zhang, J. H. Lee, S. H. Lee, S. B. Heo, C. U. Pittman Jr // *Polymer*. – 2008. – V. 49. – №. 12. – P. 2947-2956.
23. Ignatenko, V. Y. Composites based on polystyrene and asphaltenes / V. Y. Ignatenko, S. V. Antonov, A. V. Kostyuk, N. M. Smirnova, V. V. Makarova, S. O. Ilyin // *Russian Journal of Applied Chemistry*. – 2019. – V. 92. – P. 1712-1717.

24. Kasaliwal, G. R. Influences of polymer matrix melt viscosity and molecular weight on MWCNT agglomerate dispersion / G. R. Kasaliwal, A. Gödel, P. Pötschke, G. Heinrich // *Polymer*. – 2011. – V. 52. – №. 4. – P. 1027-1036.

25. Siddiqui, M. N. Preparation and properties of polypropylene-asphaltene composites / M. N. Siddiqui // *Polymer Composites*. – 2017. – V. 38. – №. 9. – P. 1957-1963.

26. Achilias, D. S. Recycling of polymers from plastic packaging materials using the dissolution–reprecipitation technique / D. S. Achilias, A. Giannoulis, G. Z. Papageorgiou // *Polymer Bulletin*. – 2009. – V. 63. – P. 449-465.

27. Patent US 9856370 B1 United States of America. Carbon rich polypropylene-asphaltene composites: № 9856370: application filed 21.09.2017: publication 11.01.2018 / Siddiqui M. N.; Application filed by King Fahd University of Petroleum and Minerals.

28. Patent US 20170183487 A1 United States of America. Polypropylene-asphaltene composite and methods thereof: № 9803075: application filed 28.12.2015: publication 31.10.2017 / Siddiqui M. N.; Application filed by King Fahd University of Petroleum and Minerals.

29. Patent US 10125246 B2 Low density polyethylene (LDPE)-asphaltene composition and method of preparation: № 10125246: application filed 24.06.2016: publication 13.11.2018 / Siddiqui M. N.; Application filed by King Fahd University of Petroleum and Minerals.

30. Siddiqui, M. N. Use of asphaltene filler to improve low-density polyethylene properties / M. N. Siddiqui, H. H. Redhwi, M. Younas, S. Hussain, D. S. Achilias // *Petroleum Science and Technology*. – 2018. – V. 36. – №. 11. – P. 756-764.

31. Patent US 10865295 B2 Asphaltene/polyethylene blend: № 10865295: application filed 07.09.2018: publication 15.12.2020 / Siddiqui M. N.; Application filed by King Fahd University of Petroleum and Minerals.

32. Siddiqui, M. N. Effect of Natural Macromolecule Filler on the Properties of High- Density Polyethylene (HDPE) / M. N. Siddiqui, H. H. Redhwi, M. Younas, A. G. Alghizzi, M. H. Suliman, D. S. Achilias // *Macromolecular Symposia*. – 2018. – V. 380. – №. 1. – P. 1800072.

33. Patent US 10844201 B2 Thermally stable high density polyethylene-asphaltene composite: № 10844201: application filed 16.11.2018: publication 24.11.2020 / Siddiqui M. N., Redhwi H. H., Younas M.; Application filed by King Fahd University of Petroleum and Minerals.

34. Li, G. Polystyrene- poly(ethylene- butylene)- polystyrene/asphaltene sands composite elastomer with improved mechanical properties / G. Li, G. L. Fan, Y. L. Fan, J. Q. Jiang, X. Y. Shi, Z. W. Liu // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2022. – V. 139. – №. 7. – P. 51637.

35. Shen, Z., Feng J. Mass-produced SEBS/graphite nanoplatelet composites with a segregated structure for highly stretchable and recyclable strain sensors / Z. Shen, J. Feng // *Journal of Materials Chemistry C*. – 2019. – V. 7. – №. 30. – P. 9423-9429.

36. Xu, Y. Reversibly cross-linked SEBS/carbon hybrid composite with excellent solvent-proof and electromagnetic shielding properties / Y. Xu, S. Tang, J. Pan, J. Bao, A. Zhang // *Materials & Design*. – 2018. – V. 146. – P. 1-11.

37. Moradkhani, R. High-density polyethylene/asphaltene composites: Thermal, mechanical and morphological properties / R. Moradkhani, Z. Hosseini-Dastgerdi M. Sirousazar // *Polymers and Polymer Composites*. – 2021. – V. 29. – №. 9. – P. 1528-1533.

38. Siddiqui, M. N. Studies of asphaltene enforced LDPE composites / M. N. Siddiqui, H. H. Redhwi, M. Younas // *Abstracts of papers of the american chemical society*. – 2017. – V. 254. – P. 1155.

39. Siddiqui, M. N. Studies of Different Properties of Polystyrene-Asphaltene Composites / M. N. Siddiqui // *Macromolecular Symposia*. – 2015. – V. 354. – №. 1. – P. 184-190.

40. Волгин, И. В. Компьютерное моделирование полимерных нанокомпозитов, наполненных графеноподобными частицами / И. В. Волгин, В. М. Назарычев, А. Д. Глова, С. В. Ларин, С. В. Люлин // Новые материалы и перспективные технологии. – 2019. – С. 98-99.
41. Sinha Ray, S. A brief overview of layered silicates and polymer/layered silicate nanocomposite formation / S. Sinha Ray, V. Ojijo // Processing of Polymer-based Nanocomposites. – 2018. – P. 57-86.
42. Fischer, H. Polymer nanocomposites: from fundamental research to specific applications / H. Fischer // Materials Science and Engineering: C. – 2003. – V. 23. – №. 6-8. – P. 763-772.
43. Pavlidou, S. A review on polymer-layered silicate nanocomposites / S. Pavlidou C. D. Papaspyrides // Progress in polymer science. – 2008. – V. 33. – №. 12. – P. 1119-1198.
44. Gilman, J. W. Polymer layered-silicate nanocomposites: polyamide-6, polypropylene and polystyrene / J. W. Gilman, A. B. Morgan, R. Harris, E. Manias, E. P. Giannelis, M. Wuthenow // New advances in flame retardant technology. – 2021. – P. 9-22.
45. Bee, S. L. Polymer nanocomposites based on silylated-montmorillonite: A review / S. L. Bee, M. A. A. Abdullah, S. T. Bee, L. T. Sin, A. R. Rahmat // Progress in Polymer Science. – 2018. – V. 85. – P. 57-82.
46. Miranda-Trevino, J. C. Kaolinite properties, structure and influence of metal retention on pH / J. C. Miranda-Trevino, C. A. Coles // Applied Clay Science. – 2003. – V. 23. – №. 1-4. – P. 133-139.
47. Mokhtar, A. Layered silicate magadiite and its composites for pollutants removal and antimicrobial properties: a review / A. Mokhtar, S. Abdelkrim, M. Hachemaoui, M. Adjdir, M. Zahraoui, B. Boukoussa // Applied Clay Science. – 2020. – V. 198. – P. 105823.

48. Ali, M. A. Pyrophyllite: An Economic Mineral for Different Industrial Applications / M. A. Ali, H. A. Ahmed, H. M. Ahmed, M. Hefni // *Applied Sciences*. – 2021. – V. 11. – №. 23. – P. 11357.

49. Do Nascimento, G. M. Introductory Chapter: Polymers and Clays-A Fruitful Combination / G. M. do Nascimento // *Clay and Clay Minerals*. – 2021. – P. 3.

50. Uddin, F. Montmorillonite: An introduction to properties and utilization / F. Uddin // *Current topics in the utilization of clay in industrial and medical applications*. – 2018. – V. 817. – P. 3-23.

51. Al-Shahrani, A. Polymer-Clay Nanocomposites for Corrosion Protection / A. Al-Shahrani, I. Taie, A. Fihri, G. Alabedi // *Current topics in the utilization of clay in industrial and medical applications*. – 2018. – V. 817. – P. 61-80.

52. Reddy, K. R. Recent advances in layered clays–intercalated polymer nanohybrids: synthesis strategies, properties, and their applications / K. R. Reddy, C. V. Reddy, B. Babu, K. Ravindranadh, S. Naveen, A. V. Raghu // *Modified clay and zeolite nanocomposite materials*. – 2019. – P. 197-218.

53. Vasilev, A. P. Mechanical and tribological properties of polytetrafluoroethylene composites with carbon fiber and layered silicate fillers / A. P. Vasilev, T. S. Struchkova, L. A. Nikiforov, A. A. Okhlopkova, P. N. Grakovich, E. L. Shim, J. H. Cho // *Molecules*. – 2019. – V. 24. – №. 2. – P. 224.

54. Xie, W. Review of the effect of diagenetic evolution of shale reservoir on the pore structure and adsorption capacity of clay minerals / W. Xie, S. Chen, V. Vandeginste, Z. Yu, H. Wang, M. Wang // *Energy & Fuels*. – 2022. – V. 36. – №. 9. – P. 4728-4745.

55. Peponi, L. Processing of nanostructured polymers and advanced polymeric based nanocomposites / L. Peponi, D. Puglia, L. Torre, L. Valentini, J. M. Kenny // *Materials Science and Engineering: R: Reports*. – 2014. – V. 85. – P. 1-46.

56. Yeh, J. M. Polymer/layered silicate nanocomposite anticorrosive coatings / J. M. Yeh, K. C. Chang // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. – 2008. – V. 14. – №. 3. – P. 275-291.

57. Alateyah, A. I. Processing, properties, and applications of polymer nanocomposites based on layer silicates: a review / A. I. Alateyah, H. N. Dhakal, Z. Y. Zhang // *Advances in polymer technology*. – 2013. – V. 32. – №. 4. – P. 21368.

58. Ray, S. S. Clay-containing polymer nanocomposites: from fundamentals to real applications. – Newnes, 2013. – 416 p.

59. Ravisankar, H. Effect of nanoclay inclusion on mechanical and fatigue behavior of ABS/PP/HDPE thermoplastics / H. Ravisankar, P. Hariprasadarao, V. C. Das, G. Bhanukiran // *Materials Today: Proceedings*. – 2020. – V. 24. – P. 209-217.

60. Zhu, S. Montmorillonite/polypropylene nanocomposites: mechanical properties, crystallization and rheological behaviors / S. Zhu, J. Chen, Y. Zuo, H. Li, Y. Cao // *Applied clay science*. – 2011. – V. 52. – №. 1-2. – P. 171-178.

61. Raji, M. Effect of silane functionalization on properties of polypropylene/clay nanocomposites / M. Raji, M. E. M. Mekhzoum, D. Rodrigue, R. Bouhfid // *Composites Part B: Engineering*. – 2018. – V. 146. – P. 106-115.

62. Adnan, M. M. In situ synthesis of hybrid inorganic–polymer nanocomposites / M. M. Adnan, A. R. Dalod, M. H. Balci, J. Glaum, M. A. Einarsrud // *Polymers*. – 2018. – V. 10. – №. 10. – P. 1129.

63. Gou, J. A new method combining modification of montmorillonite and crystal regulation to enhance the mechanical properties of polypropylene / J. Gou, L. Zhang, C. Li // *Polymer Testing*. – 2020. – V. 82. – P. 106236.

64. Ahn, S. H. Mechanical properties of silica nanoparticle reinforced poly(ethylene 2, 6-naphthalate) / S. H. Ahn, S. H. Kim, B. C. Kim, K. B. Shim, B. G. Cho // *Macromolecular Research*. – 2004. – V. 12. – P. 293-302.

65. Wang, K. Influence of organo-sepiolite on the morphological, mechanical, and rheological properties of PP/ABS blends / K. Wang, T. Li, S. Xie, X. Wu, W. Huang, Q. Tian, W. Yan // *Polymers*. – 2019. – V. 11. – №. 9. – P. 1493.

66. Singh, V. P. High-density polyethylene/needle-like sepiolite clay nanocomposites: effect of functionalized polymers on the dispersion of nanofiller, melt extensional and mechanical properties / V. P. Singh, G. S. Kapur, V. Choudhary // *RSC advances*. – 2016. – V. 6. – №. 64. – P. 59762-59774.

67. Baligheid, S. M. Thermal and mechanical characterization of OMMT nano clay treated ABS parts via acetone deposition technique / S. M. Baligheid, V. Kaup, K. Elangovan, R. Unnikrishnan, K. A. Sreevatsa // *Materials Today: Proceedings*. – 2021. – V. 46. – P. 4435-4440.

68. Santos, K. S. Polyolefin- based nanocomposite: The effect of organoclay modifier / K. S. Santos, S. A. Liberman, M. A. S. Oviedo, R. S. Mauler // *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. – 2008. – V. 46. – №. 23. – P. 2519-2531.

69. Golebiewski, J. Thermal stability of nanoclay polypropylene composites by simultaneous DSC and TGA / J. Golebiewski, A. Galeski // *Composites Science and Technology*. – 2007. – V. 67. – №. 15-16. – P. 3442-3447.

70. Gutiérrez, G. Thermal oxidation of clay-nanoreinforced polypropylene / G. Gutiérrez, F. Fayolle, G. Regnier, J. Medina // *Polymer degradation and stability*. – 2010. – V. 95. – №. 9. – P. 1708-1715.

71. Fitaroni, L. B. Thermal stability of polypropylene–montmorillonite clay nanocomposites: Limitation of the thermogravimetric analysis / L. B. Fitaroni, J. A. de Lima, S. A. Cruz, W. R. Waldman // *Polymer Degradation and Stability*. – 2015. – V. 111. – P. 102-108.

72. Balkanloo, P. G. Clay mineral/polymer composite: characteristics, synthesis, and application in Li-ion batteries: A review / P. G. Balkanloo, A. P. Marjani, F. Zانبيلي, M. Mahmoudian // *Applied Clay Science*. – 2022. – V. 228. – P. 106632.

73. Shafiq, M. Synthesis and characterization of linear low-density polyethylene/sepiolite nanocomposites / M. Shafiq, T. Yasin, S.Saeed // *Journal of applied polymer science*. – 2012. – V. 123. – №. 3. – P. 1718-1723.

74. Roy, A. Silver-loaded HDPE/clay nanocomposites with antibacterial property: A potential replacement for commodity polyethylene plastic / A. Roy, M. Joshi, B. S. Butola, A. K. Srivastava // *Polymer Composites*. – 2018. – V. 39. – P. E366-E377.

75. Benhacine, F. Development of long-term antimicrobial poly (ϵ -caprolactone)/silver exchanged montmorillonite nanocomposite films with silver ion release property for active packaging use / F. Benhacine, A. S. Hadj-Hamou, A. Habi // *Polymer Bulletin*. – 2016. – V. 73. – P. 1207-1227.

76. Baligheid, S. M. Thermal and mechanical characterization of OMMT nano clay treated ABS parts via acetone deposition technique / S. M. Baligheid, V. Kaup, K. Elangovan, R. Unnikrishnan, K. A. Sreevatsa // *Materials Today: Proceedings*. – 2021. – V. 46. – P. 4435-4440.

77. Alghamdi, R. D. Polyethylene grafted silica nanoparticles via surface-initiated polyhomologation: A novel filler for polyolefin nanocomposite / R. D. Alghamdi, A. Yudhanto, G. Lubineau, E. Abou-Hamad, N. Hadjichristidis // *Polymer*. – 2022. – V.254. – P. 125029.

78. Khalil, R. Effect of coupling agents on the crystallinity and viscoelastic properties of composites of rice hull ash-filled polypropylene / R. Khalil, A. G. Chryss, M. Jollands, S. Bhattacharya // *Journal of Materials Science*. – 2007. – V. 42. – №. 24. – P. 10219-10227.

79. Kaczmarek, H. Piezo-electrets from polypropylene composites doped with mineral fillers / H. Kaczmarek, M. Chylińska, E. Klimiec, B. Królikowski, G. Sionkowski, M. Machnik // *Pure and Applied Chemistry*. – 2019. – V. 91. – №. 6. – P. 967-982.

80. Kowalonek, J. Corona Charging of Isotactic-Polypropylene Composites / J. Kowalonek, H. Kaczmarek, B. Królikowski, E. Klimiec, M. Chylińska // *Polymers*. – 2021. – V. 13. – №. 6. – P. 942.

81. Wu, J. Potassium–sodium niobate lead-free piezoelectric materials: past, present, and future of phase boundaries / J. Wu, D. Xiao, J. Zhu // *Chemical reviews*. – 2015. – V. 115. – №. 7. – P. 2559-2595.

82. Uchino, K. *Micro Mechatronics* / K. Uchino. – CRC press, 2019. – 584 p.

83. Sessler, G. M. Electrets: recent developments / G. M. Sessler // *Journal of Electrostatics*. – 2001. – V. 51. – P. 137-145.

84. Vila, F. Influence of electron-beam irradiation on electric parameters of dielectric materials / F. Vila, G. M. Sessler // *Journal of Electrostatics*. – 2001. – V. 51. – P. 146-152.

85. Mark, J. E. *Physical properties of polymers handbook*. – New York: Springer, 2007. – V. 1076. – 825 p.

86. Ramadan, K. S. A review of piezoelectric polymers as functional materials for electromechanical transducers / K. S. Ramadan, D. Sameoto, S. A. Evoy // *Smart Materials and Structures*. – 2014. – V. 23. – №. 3. – P. 033001.

87. Banerjee, S. Piezoelectric and dielectric characterization of corona and contact poled PZT-epoxy-MWCNT bulk composites / S. Banerjee, K. A. Cook-Chennault, W. Du, U. Sundar, H. Halim, A. Tang // *Smart Materials and Structures*. – 2016. – V. 25. – №. 11. – P. 115018.

88. Klimiec, E. Micropower source based on piezoelectric polymers / E. Klimiec, K. Zaraska, W. Zaraska // *Advances in Applied Ceramics*. – 2010. – V. 109. – №. 3. – P. 152-155.

89. Quan, Y. Comparison study on the heterogeneous nucleation of isotactic polypropylene by its own fiber and α nucleating agents / Y. Quan, H. Li, S. Yan // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2013. – V. 52. – №. 13. – P. 4772-4778.

90. Qaiss, A. Cellular polypropylene- based piezoelectric films / A. Qaiss, H. Saidi, O. Fassi- Fehri, M. Bousmina // *Polymer Engineering & Science*. – 2012. – V. 52. – №. 12. – P. 2637-2644.
91. Khan, A. Piezoelectric thin films: an integrated review of transducers and energy harvesting / A. Khan, Z. Abas, H. S. Kim, I. K. Oh // *Smart Materials and Structures*. – 2016. – V. 25. – №. 5. – P. 053002.
92. Mohebbi, A. Polymer ferroelectret based on polypropylene foam: Piezoelectric properties improvement using post- processing thermomechanical treatment / A. Mohebbi, F. Mighri, A. Ajji, D. Rodrigue // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2017. – V. 134. – №. 10. – P. 44577.
93. Lindner, M. Dielectric barrier microdischarges: Mechanism for the charging of cellular piezoelectric polymers / M. Lindner, S. Bauer-Gogonea, S. Bauer, M. Paajanen, J. Raukola // *Journal of Applied Physics*. – 2002. – V. 91. – №. 8. – P. 5283-5287.
94. Baur, C. Advances in piezoelectric polymer composites for vibrational energy harvesting / C. Baur, D. J. Apo, D. Maurya, S. Priya, W. Voit // *Polymer composites for energy harvesting, conversion, and storage*. – 2014. – V. 1161. – P. 1-27.
95. Гольдаде, В. А. Электретный эффект в полимерных нанокompозитах (обзор) / В. А. Гольдаде, С. В. Зотов, В. М. Шаповалов, В. Е. Юдин // *Полимерные материалы и технологии*. – 2019. – Т. 5. – №. 2. – С. 6-18.
96. Hamdi, O. Optimization of the cellular morphology of biaxially stretched thin polyethylene foams produced by extrusion film blowing / O. Hamdi, F. Mighri, D. Rodrigue // *Cellular Polymers*. – 2018. – V. 37. – №. 4-6. – P. 153-168.
97. Novikov, G. K. Electret effect in polyolefins joined by x-ray radiation of an electric gas barrier discharge / G. K. Novikov, A. I. Smirnov // *Russian Physics Journal*. – 2011. – V. 53. – №. 11. – P. 1113-1118.

98. Kaczmarek, H. Advances in the study of piezoelectric polymers / H. Kaczmarek, B. Królikowski, E. Klimiec, M. Chylińska, D. Bajer // *Russian Chemical Reviews*. – 2019. – V. 88. – №. 7. – P. 749.
99. Lavrov, E. V. Infrared absorption spectroscopy of hydrogen-related defects in ZnO / E. V. Lavrov // *Physica B: Condensed Matter*. – 2003. – V. 340. – P. 195-200.
100. Spanhel, L. Colloidal ZnO nanostructures and functional coatings: A survey / L. Spanhel // *Journal of sol-gel science and technology*. – 2006. – V.39. – №.1. – P. 7-21.
101. Rychkov, A. The Influence of Recrystallization Regimes on Electret Charge Stability in Low-Density Polyethylene Films / A. Rychkov, V. Stojharov, A. Kuznetsov, D. Rychkov // 2018 IEEE 2nd International Conference on Dielectrics (ICD). – IEEE, 2018. – P. 1-4.
102. McAuley, J. W. The Risk of Polypropylene's Declining Competitiveness / J. W. McAuley // *Plastics Engineering*. – 2011. – V. 67. – №. 10. – P. 10-12.
103. Nath, R. Effect of crystallinity on charge storage in polypropylene and polyethylene / R. Nath, M. M. Perlman // *IEEE Transactions on electrical insulation*. – 1989. – V. 24. – №. 3. – P. 409-412.
104. Rychkov, D. Treatment with orthophosphoric acid enhances the thermal stability of the piezoelectricity in low-density polyethylene ferroelectrets / D. Rychkov, R. Alberto Pisani Altafim, X. Qiu, R. Gerhard // *Journal of Applied Physics*. – 2012. – V. 111. – №. 12. – P. 124105.
105. Rychkov, D. Electret properties of polyethylene and polytetrafluoroethylene films with chemically modified surface / D. Rychkov, A. Kuznetsov, A. Rychkov // *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*. – 2011. – V. 18. – №. 1. – P. 8-14.

106. Kaczmarek, H. Piezoelectric films based on polyethylene modified by aluminosilicate filler / H. Kaczmarek, B. Królikowski, M. Chylińska, E. Klimiec, D. Bajer // *Polymers*. – 2019. – V. 11. – №. 8. – P. 1345.

107. Гороховатский, Ю. А. Electric charge relaxation in the polyethylene with mineral inclusions of diatomite / Ю. А. Гороховатский, Н. С. Демидова, Д. Э. Темнов // *Научно-технические ведомости Санкт-Петербургского государственного политехнического университета. Сер.: Физико-математические науки*. – 2020. – Т. 13. – №. 2. – С 9-16.

108. Guzhova, A. A. Improvement of polylactic acid electret properties by addition of fine barium titanate / A. A. Guzhova, M. F. Galikhanov, Y. Gorokhovatsky, D. E. Temnov, E. E. Fomicheva, E. A. Karulina, T. A. Yovcheva // *Journal of Electrostatics*. – 2016. – V. 79. – P. 1–6.

109. Kreuer, K. D. On the development of proton conducting polymer membranes for hydrogen and methanol fuel cells / K. D. Kreuer // *Journal of membrane science*. – 2001. – V. 185. – №. 1. – P. 29-39.

110. Temnov, D. Electrets properties of polyethylene films with starch and aerosil / D. Temnov, E. Fomicheva, B. Tazekov, E. Karulina, Y. Gorokhovatsky // *Journal of Materials Science and Engineering. A*. – 2013. – V. 3. – №. 7A. – P. 494.

111. Gorokhovatsky, Y. A. Manifestation of the spin-orbital interaction in vibrational spectra of polyelectrolytes, fibrous and film of electrets on the basis of polypropylene and polyethylene / Y. A. Gorokhovatsky, L.B. Aniskina // *Herzen University Journal of Humanities & Sciences* – 2009. – №. 11. – P. 47-61.

112. Aniskina, L. B. et al. Polyelectrolyte model of fibrous on the basis of polyethylene and polypropylene / L. B. Aniskina, A. S. Victorovich, M. F. Galikhanov, D. E. Temnov // *Izvestia: Herzen University Journal of Humanities & Sciences Spb*. – 2010. – V. 135. – P. 24-36.

113. Parida, S. K. Adsorption of organic molecules on silica surface / S. K. Parida, S. Dash, S. Patel, B. K. Mishra // *Advances in colloid and interface science*. – 2006. – V. 121. – №. 1-3. – P. 77-110.

114. Roy, M. Polymer nanocomposite dielectrics-the role of the interface / M. Roy, J. K. Nelson, R. K. MacCrone, L. S. Schadler, C. W. Reed, R. Keefe // *IEEE transactions on dielectrics and electrical insulation*. – 2005. – V. 12. – №. 4. – P. 629-643.
115. Ramazanov, M. A. Influence of Electrothermopolarization on PE+PbCrO₄-Based Nanocomposition Structures / M. A. Ramazanov, A. S. Huseynova, F. V. Hajiyeva, S. U. Atayeva // *Integrated Ferroelectrics*. – 2020. – V. 211. – №. 1. – P. 160-166.
116. Khusniddinovich, M. B. Effect of dispersed fillers at electret state in polymers / M. B. Khusniddinovich, K. K. A. Ugli // *International Journal of Scientific and Technology Research*. – 2019. – V. 8. – №. 10. – P. 1068-1070.
117. Kaczmarek, H. Piezo-electrets from polypropylene composites doped with mineral fillers / H. Kaczmarek, M. Chylińska, E. Klimiec, B. Królikowski, G. Sionkowski, M. Machnik // *Pure and Applied Chemistry*. – 2019. – V. 91. – №. 6. – P. 967-982.
118. Uchida, K. Lamellar orientation in isotactic polypropylene thin films: a complement study via grazing incidence X-ray diffraction and surface/cross-sectional imaging / K. Uchida, K. Mita, Y. Higaki, K. Kojio, A. Takahara // *Polymer Journal*. – 2019. – V. 51. – №. 2. – P. 183-188.
119. Kaczmarek, H. New piezoelectric composites based on isotactic polypropylene filled with silicate / H. Kaczmarek, B. Królikowski, E. Klimiec, J. Kowalonek // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. – 2017. – V. 28. – №. 9. – P. 6435-6447.
120. Kestelman, V. N. Electrets in engineering: fundamentals and applications / V. N. Kestelman, L. S. Pinchuk, V. A. Goldade. – Springer Science & Business Media, 2000. – 281 p.
121. Sborikas, M. Wegener M. Piezoelectric cellular PP films with enhanced performance for low frequency ultrasound / M. Sborikas, J. L. Ealo // *Sensors and Actuators A: Physical*. – 2015. – V. 225. – P. 41-46.

122. Chylińska, M. Surface studies of UV irradiated polypropylene films modified with mineral fillers designed as piezoelectric materials / M. Chylińska, H. Kaczmarek, D. Moszyński, B. Królikowski, J. Kowalonek // *Polymers*. – 2020. – V. 12. – №. 3. – P. 562.
123. Kim, K. B. Lead-Free Piezoelectric Fiber Generator with a High Energy Conversion Constant Material / K. B. Kim, J. Lee // *Energies*. – 2022. – V. 15. – №. 18. – P. 6787.
124. Audet, E. Cellular Morphology Optimization of Polypropylene/CaCO₃ Composite Films Designed for Piezoelectric Applications / E. Audet, F. Mighri, D. Rodrigue, A. Aji // *Cellular Polymers*. – 2018. – V. 37. – №. 3. – P. 103-119.
125. Behrendt, N. Development of porous polypropylene blends with NA11 particles and glass hollow spheres by biaxial stretching for electret applications / N. Behrendt, V. Altstadt, H. W. Schmidt, X. Zhang, G. M. Sessler // *IEEE transactions on dielectrics and electrical insulation*. – 2006. – V. 13. – №. 5. – P. 992-1000.
126. Wu, X. Advanced dielectric polymers for energy storage / X. Wu, X. Chen, Q. M. Zhang, D. Q. Tan // *Energy Storage Materials*. – 2022. – V. 44. – P. 29-47.
127. Klimiec, E. Cellular polyolefin composites as piezoelectric materials: Properties and applications / E. Klimiec, H. Kaczmarek, B. Królikowski, G. Kołasczyński // *Polymers*. – 2020. – V. 12. – №. 11. – P. 2698.
128. Mellinger, A. Thermal and temporal stability of ferroelectret films made from cellular polypropylene/air composites / A. Mellinger, M. Wegener, W. Wirges, R. R. Mallepally, R. Gerhard-Multhaupt // *Ferroelectrics*. – 2006. – V. 331. – №. 1. – P. 189-199.
129. Klimiec, E. Increase of piezoelectric constant and thermal durability of polypropylene electret by introducing SiO₂ and kaolin filler and creating a cellular structure / E. Klimiec, B. Królikowski, M. Machnik, W. Zaraska, J. Dzwonkowsk // *Journal of Electronic Materials*. – 2015. – V. 44. – №. 7. – P. 2283-2291.

130. Ramazanov, M. A. Influence of corona discharge on the electret and charge states of nanocomposites based on isotactic polypropylene and zirconium dioxide nanoparticles / M. A. Ramazanov, F. V. Hajiyeva, A. M. Maharramov // *Ferroelectrics*. – 2016. – V. 493. – №. 1. – P. 103-109.

131. Ramazanov, M. A. Influence of temperature-time crystallization conditions on PP+ ZrO₂ charge state and electret properties / M. A. Ramazanov, H. S. Ibrahimova, H. A. Shirinova // *Ferroelectrics*. – 2021. – V. 577. – №. 1. – P. 153-160.

132. Ramazanov, M. A. Effect of a corona discharge on the morphology and photoluminescence intensity of nanocomposites based on polypropylene (PP) and zirconia (ZrO₂) nanoparticles / M. A. Ramazanov, F. V. Hajiyeva, A. M. Magerramov, U. A. Gasanova // *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. – 2017. – V. 53. – №. 3. – P. 213-217.

133. 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.

134. Wang, J. Self- powered electrochemical synthesis of polypyrrole from the pulsed output of a triboelectric nanogenerator as a sustainable energy system / J. Wang, Z. Wen, Y. Zi, L. Lin, C. Wu, H. Guo, Z. L. Wang // *Advanced Functional Materials*. – 2016. – V. 26. – №. 20. – P. 3542-3548.

135. Zhang, Y. Micro electrostatic energy harvester with both broad bandwidth and high normalized power density / Y. Zhang, T. Wang, A. Luo, Y. Hu, X. Li, F. Wang // *Applied energy*. – 2018. – V. 212. – P. 362-371.

136. Tao, K. Origami-inspired electret-based triboelectric generator for biomechanical and ocean wave energy harvesting / K. Tao, H. Yi, Y. Yang, H. Chang, J. Wu, L. Tang, W. Yuan // *Nano Energy*. – 2020. – V. 67. – P. 104197.

137. Hinchet, R. Transcutaneous ultrasound energy harvesting using capacitive triboelectric technology / R. Hinchet, H. J. Yoon, H. Ryu, M. K. Kim, E.

K. Choi, D. S. Kim, S. W. Kim // *Science*. – 2019. – V. 365. – №. 6452. – P. 491-494.

138. Basset, Ph. *Electrostatic kinetic energy harvesting* / Ph. Basset, E. Blokhina, D. Galayko. – John Wiley & Sons, 2016. – 244 p.

139. Li, H. *In situ grown MWCNTs/MXenes nanocomposites on carbon cloth for high-performance flexible supercapacitors* / H. Li, R. Chen, M. Ali, H. Lee, M. J. Ko // *Advanced Functional Materials*. – 2020. – V. 30. – №. 47. – P. 2002739.

140. Hu, F. *Recent advancements in nanogenerators for energy harvesting* / F. Hu, Q. Cai, F. Liao, M. Shao, S. T. Lee // *Small*. – 2015. – V. 11. – №. 42. – P. 5611-5628.

141. Lee, Y. J. *Electrical energy generated by silicone elastomers filled with nanospring-carbon-nanotubes* / Y. J. Lee, P. Caspari, D. M. Opris, F. A. Nüesch, S. Ham, J. H. Kim, W. K. Choi // *Journal of Materials Chemistry C*. – 2019. – V. 7. – №. 12. – P. 3535-3542.

142. Debe, M. K. *Electrocatalyst approaches and challenges for automotive fuel cells* / M. K. Debe // *Nature*. – 2012. – V. 486. – №. 7401. – P. 43-51.

143. Zhang, H. *An electret film-based triboelectric nanogenerator with largely improved performance via a tape-peeling charging method* / H. Zhang, S. Feng, D. He, Y. Xu, M. Yang, J. Bai // *Nano Energy*. – 2018. – V. 48. – P. 256-265.

144. Tajitsu, Y. *Application of piezoelectric electrets to an energy-harvesting system* / Y. Tajitsu, J. Takarada, M. Hiramoto, T. Nakatsuji, T. Nakiri, K. Imoto, Y. Shikata // *Japanese Journal of Applied Physics*. – 2019. – V. 58. – №. SL. – P. SLLD05.

145. Perez, M. *A cm scale electret-based electrostatic wind turbine for low-speed energy harvesting applications* / M. Perez, S. Boisseau, P. Gasnier, J. Willemin, M. Geisler, J. L. Reboud // *Smart materials and structures*. – 2016. – V. 25. – №. 4. – P. 045015.

146. Shin, K. A micro-machined microphone based on a combination of electret and field-effect transistor / K. Shin, J. Jeon, J. E. West, W. Moon // *Sensors*. – 2015. – V. 15. – №. 8. – P. 20232-20249.

147. Cheng, S. Wearable and ultrasensitive strain sensor based on high-quality GaN pn junction microwire arrays / S. Cheng, S. Han, Z. Cao, C. Xu, X. Fang, X. Wang // *Small*. – 2020. – V. 16. – №. 16. – P. 1907461.

148. Jost, K. Knitted and screen printed carbon-fiber supercapacitors for applications in wearable electronics / K. Jost, D. Stenger, C. R. Perez, J. K. McDonough, K. Lian, Y. Gogotsi, G. Dion // *Energy & Environmental Science*. – 2013. – V. 6. – №. 9. – P. 2698-2705.

149. Yang, J. Stretchable multifunctional self-powered systems with Cu-EGaIn liquid metal electrodes / J. Yang, J. Cao, J. Han, Y. Xiong, L. Luo, X. Dan, Q. Sun // *Nano Energy*. – 2022. – V. 101. – P. 107582.

150. Huang, S. Ultraminiaturized stretchable strain sensors based on single silicon nanowires for imperceptible electronic skins / S. Huang, B. Zhang, Z. Shao, L. He, Q. Zhang, J. Jie, X. Zhang // *Nano letters*. – 2020. – V. 20. – №. 4. – P. 2478-2485.

151. Qin, Y. Microfibre–nanowire hybrid structure for energy scavenging / Y. Qin, X. Wang, Z. L. Wang // *Nature*. – 2008. – V. 451. – №. 7180. – P. 809-813.

152. Xue, F. Multidirection piezoelectricity in mono-and multilayered hexagonal α -In₂Se₃ / F. Xue, J. Zhang, W. Hu, W. T. Hsu, A. Han, S. F. Leung, L. J. Li // *ACS nano*. – 2018. – V. 12. – №. 5. – P. 4976-4983.

153. Kim, S. Transparent flexible graphene triboelectric nanogenerators / S. Kim, M. K. Gupta, K. Y. Lee, A. Sohn, T. Y. Kim, K. S. Shin, S. W. Kim // *Advanced materials*. – 2014. – V. 26. – №. 23. – P. 3918-3925.

154. Wu, N. Cellular polypropylene piezoelectret for human body energy harvesting and health monitoring / N. Wu, X. Cheng, Q. Zhong, J. Zhong, W. Li, B. Wang, J. Zhou // *Advanced Functional Materials*. – 2015. – V. 25. – №. 30. – P. 4788-4794.

155. Krupenkin, T. Reverse electrowetting as a new approach to high-power energy harvesting / T. Krupenkin, J. A. Taylor // *Nature communications*. – 2011. – V. 2. – №. 1. – P. 448.

156. Marin, E. G. Lateral heterostructure field-effect transistors based on two-dimensional material stacks with varying thickness and energy filtering source / E. G. Marin, D. Marian, M. Perucchini, G. Fiori, G. Iannaccone // *ACS nano*. – 2020. – V. 14. – №. 2. – P. 1982-1989.

157. Jing, X. Engineering field effect transistors with 2D semiconducting channels: Status and prospects / X. Jing, Y. Illarionov, E. Yalon, P. Zhou, T. Grasser, Y. Shi, M. Lanza // *Advanced Functional Materials*. – 2020. – V. 30. – №. 18. – P. 1901971.

158. Gobbi, M. When 2D materials meet molecules: opportunities and challenges of hybrid organic/inorganic van der Waals heterostructures / M. Gobbi, E. Orgiu, P. Samorì // *Advanced Materials*. – 2018. – V. 30. – №. 18. – P. 1706103.

159. Cho, Y. Impact of organic molecule-induced charge transfer on operating voltage control of both n-MoS₂ and p-MoTe₂ transistors / Y. Cho, J. H. Park, M. Kim, Y. Jeong, S. Yu, J. Y. Lim, S. Im // *Nano letters*. – 2019. – V. 19. – №. 4. – P. 2456-2463.

160. Wu, X. High performance flexible multilevel optical memory based on a vertical organic field effect transistor with ultrashort channel length / X. Wu, S. Lan, D. Hu, Q. Chen, E. Li, Y. Yan, T. Guo // *Journal of Materials Chemistry C*. – 2019. – V. 7. – №. 30. – P. 9229-9240.

161. Shih, C. C. Multilevel photonic transistor memory devices using conjugated/insulated polymer blend electrets / C. C. Shih, Y. C. Chiang, H. C. Hsieh, Y. C. Lin, W. C. Chen // *ACS applied materials & interfaces*. – 2019. – V. 11. – №. 45. – P. 42429-42437.

162. Wang, C. T. A novel-charged fibrous media characterized by higher efficiency and lower pressure drop / C. T. Wang, S. T. Lee, L. Y. Li, J. Y. Syu, C.

C. Kuo, W. Y. Lin // *Aerosol Science and Technology*. – 2019. – V. 53. – №. 12. – P. 1441-1452.

163. Brochocka, A. The effects of textural parameters of zeolite and silica materials on the protective and functional properties of polymeric nonwoven composites / A. Brochocka, A. Nowak, R. Panek, W. Franus // *Applied Sciences*. – 2019. – V. 9. – №. 3. – P. 515.

164. Галиханов, М. Ф. Полимерные короноэлектреты: Традиционные и новые технологии и области применения / М. Ф. Галиханов, Р. Я. Дебердеев // *Вестник Казанского технологического университета*. – 2010. – №. 4. – С. 45-57.

165. Ignatenko, V. Y. Heavy crude oil asphaltenes as a nanofiller for epoxy resin / V. Y. Ignatenko, A. V. Kostyuk, J. V. Kostina, D. S. Bakhtin, V. V. Makarova, S. V. Antonov, S. O. Ilyin // *Polymer Engineering & Science*. – 2020. – V. 60. – №. 7. – P. 1530-1545.

166. Долوماتов, М. Ю. Исследование донорно-акцепторных свойств аморфных полупроводников на основе нанокластеров нефтяных асфальтенов / М. Ю. Долوماتов, С. А. Шуткова, Р. З. Бахтизин, Т. И. Шарипов, О. Л. Рыжиков, К. А. Гильманшина // *Электротехнические и информационные комплексы и системы*. – 2019. – Т. 15. – №. 4. – С. 121-127.

167. **Минзагирова, А.М.** Исследование асфальтенов как наполнителей полимерных материалов / А.М. Минзагирова, М. Ф. Галиханов // *Вестник технологического университета*. – 2023. – Т. 26. – №. 10. – С. 80-86.

168. **Минзагирова, А.М.** Исследование асфальтенов как наполнителей полимерных материалов / А.М. Минзагирова, М.Ф. Галиханов // *Вестник технологического университета*. – 2023. – Т. 26. – №. 10. – С. 80-86.

169. Borisova, Y. Y. Heavy oil residues: application as a low-cost filler in polymeric materials / Y. Y. Borisova, **A. M. Minzagirova**, A. R. Gilmanova, M. F. Galikhanov, D. N. Borisov, M. R. Yakubov // *Civil Engineering Journal*. – 2019. – V. 5. – №. 12. – P. 2554-2568.

170. Móczó, J. Polymer micro and nanocomposites: Structure, interactions, properties / J. Móczó, B. Pukanszky // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. – 2008. – V. 14. – №. 5. – P. 535-563.

171. Иlyn, S.O. Epoxy nanocomposites as matrices for aramid fiber-reinforced plastics / S. O. Ilyin, T. V. Brantseva, S. V. Kotomin, S. V. Antonov // *Polymer Composites*. – 2018. – V. 39. - №S4. – P. E2167-E2174.

172. Загидуллина, И. А. Активный упаковочный материал для молока / И. А. Загидуллина, А. А. Гужова, Е. В. Перушкина, **А. М. Минзагирова**, Л. Ф. Фазлыева // *Вестник технологического университета*. – 2021. – Т. 24. – №. 9. – С. 57-60.

173. **Minzagirova, A. M.** Effect of montmorillonite on the properties of polyethylene electret / A. M. Minzagirova, M. F. Galikhanov, R. R. Spiridonova, R. Z. Khairyllin, A. O. Spiridonova // *AIP Conference Proceedings*. – 2019. – V. 2174. – №. 1. – P. 020041.

174. Kamalova, R. I. Electret properties of polylactic acid–Montmorillonite composites / R. I. Kamalova, **A. M. Minzagirova**, M. F. Galikhanov, R. R. Spiridonova, A. A. Guzhova, R. Z. Khairullin // *AIP Conference Proceedings*. – 2019. – V. 2174. – №. 1. – P. 020026.

175. **Минзагирова, А. М.** Электретный материал на основе полипропилена и монтмориллонита / А. М. Минзагирова, М. Ф. Галиханов, Ю. С. Воронина // *Экономика строительства и природопользования*. – 2022. – №. 1-2 (82-83). – С. 122-126.

176. Deemer, E. M. Novel applications with asphaltene electronic structure / E. M. Deemer, R. R. Chianelli // *Modified Asphalt*. – 2018. – V. 3. – P. 41-59.

177. Borzdun, N. I. Model carboxyl-containing asphaltenes as potential acceptor materials for bulk heterojunction solar cells / N. I. Borzdun, R. R. Ramazanov, A. D. Glova, S. V. Larin, S. V. Lyulin // *Energy & Fuels*. – 2021. – V. 35. – №. 9. – P. 8423-8429.

178. Abujnah, R. E. Asphaltene as light harvesting material in dye-sensitized solar cell: Resurrection of ancient leaves / R. E. Abujnah, H. Sharif, B. Torres, K. Castillo, V. Gupta, R. R. Chianelli // *Journal Environmental & Analytical Toxicology* – 2016. – V. 6. – №. 1. – P. 2161-0525.1000345.

179. Glova, A. D. Asphaltenes as novel thermal conductivity enhancers for liquid paraffin: Insight from in silico modeling / A. D. Glova, V. M. Nazarychev, S. V. Larin, A. V. Lyulin, S. V. Lyulin, A. A. Gurtovenko // *Journal of Molecular Liquids*. – 2022. – V. 346. – P. 117112.

180. Галиханов, М. Ф. Полимерные короноэлектреты: Традиционные и новые технологии и области применения / М. Ф. Галиханов, Р. Я. Дебердеев // *Вестник Казанского технологического университета*. – 2010. – №. 4. – С. 45-57.

181. Yovcheva, T. Corona charging of synthetic polymer films / T. Yovcheva. – New York: Nova Science Publishers Inc, 2010. – 60 p.

182. Giacometti, J. A. Corona charging of polymers / J. A. Giacometti, O. N. Oliveira // *IEEE Transactions on Electrical Insulation*. – 1992. – V. 27. – №. 5. – P. 924-943.

183. **Minzagirova, A. M.** Composite materials based on polyethylene and high molecular weight oil components / A. M. Minzagirova, A. R. Gilmanova, M. F. Galikhanov, Y. Y. Borisova, D. N. Borisov // *AIP Conference Proceedings*. – AIP Publishing LLC, 2020. – V. 2313. – №. 1. – P. 050050.

184. Motyl, E. Electro-physical properties of PTFE/bronze composites / E. Motyl, M. Lisowski // *Proceedings. 11th International Symposium on Electrets. IEEE*. – 2002. – С. 310-313.

185. **Minzagirova, A. M.** Polyolefin composition materials filled with oil asphaltenes and their functionalized derivatives / A. M. Minzagirova, A. R. Gilmanova, Y. Y. Borisova, D. N. Borisov, M. F. Galikhanov, M. A. Ziganshin, M. R. Yakubov // *Journal of Siberian Federal University: Chemistry*, – 2020. – V. 13. – №. 3. – P. 408-417.

186. Магеррамов, А. М. Диэлектрические свойства нанокompозитов полипропилен/наноглин типа монтмориллонит в режиме нагрева–охлаждения / А. М. Магеррамов, Р. Л. Мамедова, И. М. Исмаилов, Х. В. Багирбеков // Журнал технической физики. – 2017. – Т. 87. – №. 9. – С. 1367-1370.

187. Кабанов, В. Я. Радиационная химия полимеров / В. Я. Кабанов, В. И. Фельдман, Б. Г. Ершов, А. И. Поликарпов, Д. П. Кирюхин, П. Ю. Апель // Химия высоких энергий. – 2009. – Т. 43. – №. 1. – С. 5-21.

188. Бондарев, Б. В. Кинетика гибели стабилизированных электронов в полиэтилене / Б. В. Бондарев // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 1985. – Т. 27. – №. 12. – С. 2589-2593.

189. Липатов, Ю. С. Физическая химия наполненных полимеров / Ю.С. Липатов. - М.: Химия – 1972. – 304 с.

190. Galikhanov, M. F. A study of the electret state of polyethylene formulations with a ferroelectric / M. F. Galikhanov, T. K. Pavlova // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2010. – V. 83. – P. 921-923.

191. Galikhanov, M. F. Electret effect in formulations of polyethylene with ferroelectric sodium nitrite / M. F. Galikhanov // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2015. – V. 88. – P. 418-422.

192. Гольдаде, В. А. Влияние наполнения и деформирования на заряд полимерных пленочных электретов / В. А. Гольдаде, Ю. И. Воронежцев, Л. С. Пинчук, В. В. Снежков, В. А. Струк // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. – 1988. – Т. 30. – №. 7. – С. 511-514.

193. Galikhanov, M. F. Improvement of the electret properties of polystyrene with introduction of titanium dioxide / M. F. Galikhanov // Surface Engineering and Applied Electrochemistry. – 2018. – V. 54. – С. 111-116.

194. **Минзагирова, А. М.** Композиционные материалы на основе полиэтилена и высокомолекулярных компонентов нефти / А. М. Минзагирова, А. Р. Гильманова, М. Ф. Галиханов, Ю. Ю. Борисова, Д. Н. Борисов // Конференция «Физика. Технологии. Инновации». Тезисы докладов VII

Международной молодежной научной конференции, посвященной 100-летию Уральского федерального университета. – Екатеринбург, 2020. – С. 803-804.

195. **Минзагирова, А. М.** Электретные свойства полимерных композиционных материалов, наполненных асфальтенами и их производными / А. М. Минзагирова, Ю. Ю. Борисова, Д. Н. Борисов, М. Ф. Галиханов // Материалы XXIII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера. Том 2. Томский политехнический университет. Изд-во Томского политехнического университета. – Томск, 2022. – С.427-428.

196. **Минзагирова, А. М.** Электретные свойства композиций на основе абс-пластика / А. М. Минзагирова М. Ф. Галиханов, Р. З. Хайруллин // Конференция «Новые материалы и технологии в условиях Арктики». – Якутск, 2022. – С. 47.

197. **Минзагирова, А. М.** Композиции абс-пластика с нефтяными асфальтенами как электретные материалы / А. М. Минзагирова, Ю. Ю. Борисова, Д. Н. Борисов, М. Ф. Галиханов // Сборник Тезисов V Всероссийской с международным участием школы конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Материалы и технологии XXI века». – Казань, 2022. – С.288.

198. **Минзагирова, А. М.** Антиоксидантные свойства высокомолекулярных компонентов нефти при переработке полимеров / А. М. Минзагирова, М. Ф. Галиханов, Ю. Ю. Борисова, Д. Н. Борисов // Сборник тезисов докладов конференции «Кирпичниковские чтения». Том 2. – Казань, 2021. – С.276-278

199. **Минзагирова, А. М.** Физико-механические и электретные свойства композиционных материалов, наполненных нефтяными асфальтенами и их функционализированными производным / А. М. Минзагирова А. Р. Гильманова, М. Ф. Галиханов, Ю. Ю. Борисова, Д. Н. Борисов // Конференция «Химия под знаком СИГМА: исследования,

инновации, технологии». VI Всероссийская научная молодёжная школа-конференция: сборник тезисов докладов. – Омск, 2020. – С.189-190.

200. Мельниченко, М. А. Влияние состава наполнителей на свойства полимерных композиционных материалов / М. А. Мельниченко, О. В. Ершова, Л. В. Чупрова. – 2015. – №16. – С. 199-202.

201. Galikhanov, M. F. Modifying the properties of polyethylene electrets through the incorporation of montmorillonite / M. F. Galikhanov, **A. M. Minzagirova**, R. R. Spiridonova // Surface Engineering and Applied Electrochemistry. – 2019. – V. 55. – P. 679-683.

202. **Minzagirova, A. M.** Influence of montmorillonite on the change of electret properties of polypropylene / A. M. Minzagirova, M. F. Galikhanov, R. Z. Khayrullin // AIP Conference Proceedings. – 2022. – V. 2466. – №. 1. – P. 060023.

203. **Минзагирова, А. М.** Изменение электретных свойств полиэтилена при введении монтмориллонита / Р. И. Камалова, М. Ф. Галиханов, Р. Р. Спиридонова, Р. З. Хайруллин // Вестник технологического университета. – 2018. – Т. 21. – №. 6. – С. 72-76.

204. Галиханов М. Ф. Изменение характеристик полиэтиленовых электретов при введении монтмориллонита / М. Ф. Галиханов, **А. М. Минзагирова**, Р. Р. Спиридонова // Электронная обработка материалов. – 2019. – Т. 55. – №. 3. – С. 66-71.

205. Боев, С. Г. Инжекция заряда в полимерные диэлектрики при воздействии коронного разряда / С. Г. Боев, С. А. Лопаткин, В. Я. Ушаков // Электретный эффект и электрическая релаксация в твердых диэлектриках. Межвузовский сборник. – 1988. – С. 71-73.

206. **Минзагирова, А.М.** Электретные свойства композиционных материалов на основе полиэтилена и природного нанонаполнителя / А.М. Минзагирова, Р.И. Камалова, М.Ф. Галиханов // Сборник трудов Всероссийской 52-й научной студенческой конференции «Волонтерство. Наука. Образование». – Чебоксары. – 2018. – 348 с.

207. **Минзагирова, А. М.** Влияние нанодисперсного монтмориллонита на электретные свойства полиэтилена / А. М. Минзагирова, М. Ф. Галиханов, Р. Р. Спиридонова, Р. З. Хайруллин // Актуальные проблемы науки о полимерах. – 2018. – С. 118-118.

208. Третьякова, В. Д. Повышение характеристик композиционных материалов на основе полиамида посредством модификации наночастицами монтмориллонита / Третьякова, В. Д., Бахов Ф. Н., Демидёнок К. В. // Вестник евразийской науки. – 2011. – №. 4 (9). – С. 7-11.

209. Hillenbrand, J. Electret properties of biaxially stretched polypropylene films containing various additives / J. Hillenbrand, N. Behrendt, V. Altstädt, H. W., Schmidt, G. M Sessler, // Journal of Physics D: Applied Physics. – 2006. – V. 39. – №. 3. – P. 535.

210. **Минзагирова, А. М.** Электретные свойства композиции на основе полипропилена и монтмориллонита / А. М. Минзагирова, М. Ф. Галиханов // Актуальные проблемы науки о полимерах. – 2020. – С. 122-123.

211. **Минзагирова, А. М.** Полимерные электреты для активной упаковки: влияние монтмориллонита на свойства полипропилена / А. М. Минзагирова М. Ф. Галиханов, Р. Р. Спиридонова, Р. З. Хайруллин // Конференция «Пищевые технологии и биотехнологии». Материалы XVII Всероссийской конференции молодых ученых, аспирантов и студентов с международным участием, посвященная году науки и технологий в Российской Федерации. – 2021. – С. 692-695.

212. Ramazanov, M. A. Effect of the structure and charge state on the strength properties of nanocomposites based on PP+ D_{k2} films / M. A. Ramazanov, S. A. Abasov, R. L. Mamedova, A. Rasulova // Surface Engineering and Applied Electrochemistry. – 2011. – V. 47. – P. 481-483.

213. Galikhanov, M. F. Changes in electret characteristics of polymeric formulations in their processing into articles / M. F. Galikhanov, A. N. Borisova, R. Y. Deberdeev // Russian journal of applied chemistry. – 2005. – V. 78. – P. 820-823.

214. Бегиева, М. Б. N-алкиламмониевые модификаторы слоистых силикатов в системе полимер-слоистый силикат / М. Б. Бегиева, Ю. А. Малкандуев, А. К. Микитаев // Пластические массы. – 2018. – №. 5-6. – С. 14-18.

215. Игнатенко, В. Я. Окислительная функционализация асфальтенов тяжелой нефти / В. Я. Игнатенко, Ю. В. Костина, С. В. Антонов, С. О Ильин // Журнал прикладной химии. – 2018. – Т. 91. – №. 11. – С. 1626-1632.

ПРИЛОЖЕНИЕ



УТВЕРЖДАЮ

Директор ООО «Фазенда»

Болтоносова А.В.

«07» июля 2023 года



АКТ

о практическом испытании материала для цокольной плиты,
разработанного в ходе диссертационной работы
Минзагировой Алсу Мударрисовны

Настоящий акт составлен комиссией в составе:

- директора ООО «Фазенда» Болтоносовой А.В.,
- главного инженера ООО «Фазенда» Дымова В.А.,
- профессора ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» Галиханова М.Ф.
- аспиранта ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» Минзагировой А.М.

о том, что по результатам диссертационной работы аспиранта Минзагировой А.М. (руководитель – проф. Галиханов М.Ф.) на ООО «Фазенда» был использован материал на основе полиэтилена высокого давления, содержащего 7,5% асфальтена.

В процессе работы составлены технические требования к материалу, согласно которым он имеет следующие технические требования: цвет - от серого до черного, толщина пленки – 0,5-0,6 мм, стойкость к воздействию среды почвы, стойкость к изгибающим нагрузкам, отсутствие хрупкости при температурах от –35 до +35°C.

В мае 2021 года при строительстве фундамента жилого дома материал крепился к цоколю с внешней стороны по всей высоте засыпаемого фундамента с помощью дюбель-гвоздей. Для усиления по верхнему краю цокольной плиты наносился битумный раствор.

Через 25 месяцев эксплуатации, в июне 2023 года был произведен осмотр фундамента жилого дома с частичной раскопкой фундамента с внешней стороны. Наличие влаги, трещин, образования грибка не зафиксировано. Поверхность сухая и чистая. При визуальном осмотре материал остался целым, без видимых повреждений, пораженные участки материала отсутствуют.

ООО «Фазенда» готова рассмотреть вопрос о закупке материала для цокольной плиты, изготовленной на основе полиэтилена высокого давления и асфальтена, при условии конкурентной цены на нее.

Главный инженер ООО «Фазенда»		В.А. Дымов
Директор ООО «Фазенда»		А.В. Болтоносова
Профессор кафедры ТППКМ КНИТУ		М.Ф. Галиханов
Аспирант кафедры ТППКМ КНИТУ		А.М. Минзагирова