

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

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Казань – 2024

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет»

**Научный руководитель:**

доктор технических наук, профессор  
**Галиханов Мансур Флоридович**

**Официальные оппоненты:**

Цобкалло Екатерина Сергеевна, доктор технических наук, профессор, ФГБОУ ВО «Санкт–Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна», кафедра инженерного материаловедения и метрологии, заведующий;

Лунев Иван Владимирович, кандидат физико-математических наук, ФГАОУ ВО «Казанский (Приволжский) федеральный университет», научно-исследовательская лаборатория магнитной радиоспектроскопии и квантовой электроники им. С.А. Альтшулера, старший научный сотрудник.

**Ведущая организация:**

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.», г. Саратов.

Защита диссертации состоится «19» июня 2024 года в 12<sup>00</sup> часов на заседании диссертационного совета 24.2.312.09, созданного на базе ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», по адресу: 420015, г. Казань, ул. К. Маркса, 68, зал заседаний Ученого совета.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» и на сайте <https://www.kstu.ru/servlet/contentblob?id=499994>

Отзывы на автореферат и диссертацию в двух экземплярах с подписями, заверенными печатью, просим направлять по адресу: 420015, г. Казань, ул. К. Маркса, д. 68, ученый совет, e-mail: [uprak@kstu.ru](mailto:uprak@kstu.ru)

*В отзыве указываются фамилия, имя, отчество (полностью), ученая степень с указанием специальности, ученое звание, наименование организации и должность лица, представившего отзыв, с указанием структурного подразделения, почтовый адрес, телефон и адрес электронной почты (при наличии) (п. 28 Положения о присуждении ученых степеней)*

Автореферат разослан \_\_\_\_\_ апреля 2024 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета,  
доктор химических наук

Черезова Елена Николаевна

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**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 асфальтеновых 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 полиэтилена (ПЭ), полипропилена (ПП) и акрилонитрилбутадиенстирола (АБС), 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», 2 статьи в рецензируемых научных журналах, 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 стр., 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.

### **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

#### **Полимерные композиционные материалы с нефтяными наполнителями**

Получение наполнителей производили по следующей технологии. 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: порция асфальтенов (1 г) растворяли в 100 мл бензола до полного растворения и образования гомогенного раствора. Затем заливали 10-кратный избыток серной кислоты, и сульфирование проводили при температуре 80 °С в течение 4 часов. После этого добавляли избыток воды, продукт отфильтровывали и

высушивали. Затем наполнители измельчали на лабораторной мельнице в течение 1 мин.

Для сравнения асфальтенов (А), сульфированных асфальтенов (SA), как твердых дисперсных наполнителей, и промышленного остатка пропан-бутановой деасфальтизации гудрона (Ат) был проведен элементный анализ продуктов (табл. 1). Модификация асфальтенов приводит к значительному увеличению содержанию серы и кислорода, которые преимущественно находятся в составе сульфокислотных и карбоксильных групп, располагающихся по периметру полиароматических ядер.

Таблица 1 – Элементный состав и характеристики частиц наполнителей

Образцы	Содержание, мас.%					Н/С**	Средний размер частиц, мкм	Поверхность см <sup>2</sup> /см <sup>3</sup>	Удельная поверхность по БЭТ, м <sup>2</sup> /г
	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	49,34 (44,46***)	3924,7 (4732,1***)	1,57
SA	61,06	4,60	0,80	9,72	23,82	0,90	52,92 (29,63***)	6944,3 (9303,7***)	7,94

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

\*\* соотношение водорода к углероду с учетом атомных масс.

\*\*\* после воздействия ультразвуком в течение 3 мин.

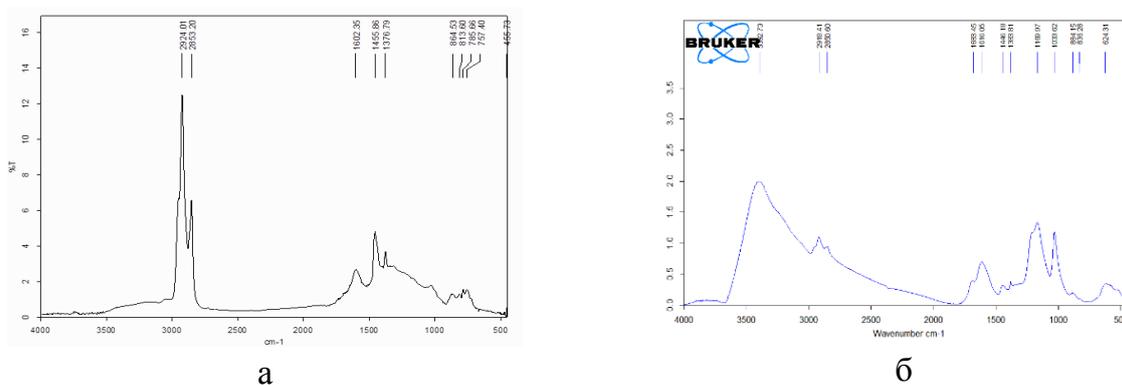


Рисунок 1 – ИК-спектры асфальтенов (а) и сульфированных асфальтенов (б)

На ИК-спектрах (рис. 1) немодифицированных асфальтенов регистрируются полосы поглощения, относящиеся к алифатическим валентным ( $2924$  и  $2858$  см<sup>-1</sup>) и деформационным ( $1455$  и  $1376$  см<sup>-1</sup>) колебаниям -CH-, валентные C=C ( $1600$  см<sup>-1</sup>) и деформационные ( $864$ - $757$  см<sup>-1</sup>) колебания в ароматических кольцах и гетероциклах валентные колебания S=O ( $1030$  см<sup>-1</sup>). Модификация асфальтенов концентрированной

серной кислотой приводит к сульфированию асфальтенов, с появлением в ИК спектре соответствующих полос поглощения при 1169, 1033 и 884  $\text{см}^{-1}$ , и к их окислению, с образованием карбоксильных групп с регистрируемыми в ИК-спектре полосами поглощения валентных колебаний  $\text{C}=\text{O}$  (1683  $\text{см}^{-1}$ ) и  $-\text{OH}$  (область  $\sim 3392\text{см}^{-1}$ ).

Свойства полимерных композитов, содержащих твердые дисперсные наполнители, определяются главным образом, структурными характеристиками их частиц, основными из которых являются средний размер частиц и удельная поверхность (табл. 1). Модификация асфальтенов серной кислотой, приводит к уменьшению размера частиц, что подтверждается изображениями, полученные в режиме проходящего света на оптическом микроскопе (рис. 2 а, г) и результатами измерения среднего размера частиц (табл. 1). Форма частиц асфальтенов ближе к нерегулируемой, а их сульфирование приводит к «сглаживанию» частиц асфальтенов в процессе модификации, придании им более сферических форм (рис. 2 в, е).

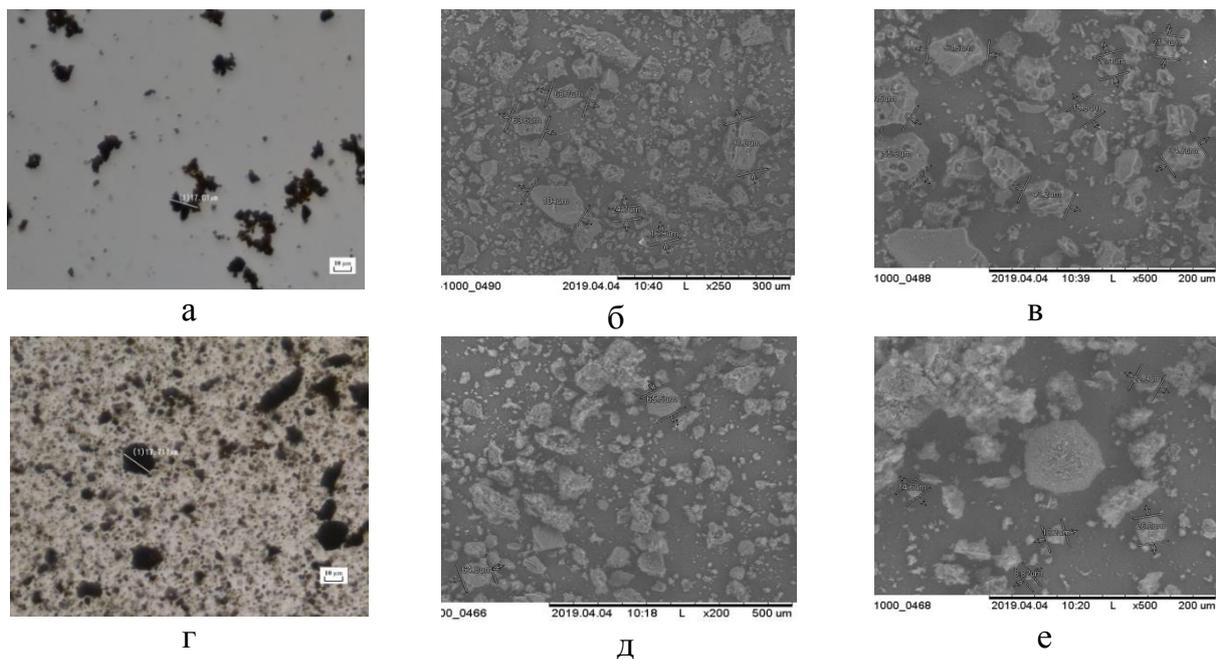


Рисунок 2 – Изображения, полученные в режиме проходящего света на оптическом микроскопе, с иммерсионной жидкостью глицерином (приблизительное увеличение 500×): а – А, г – SA. Изображения, полученные методом сканирующей электронной микроскопии: б – А (250×), в – А (500×); д – SA (250×), е – SA (500×)

Изменилось и распределение частиц по размерам – от  $1,7 \div 260$  мкм для А до  $0,8 \div 200$  для SA (рис. 3), при этом значение удельной поверхности SA существенно выше, чем у немодифицированных асфальтенов.

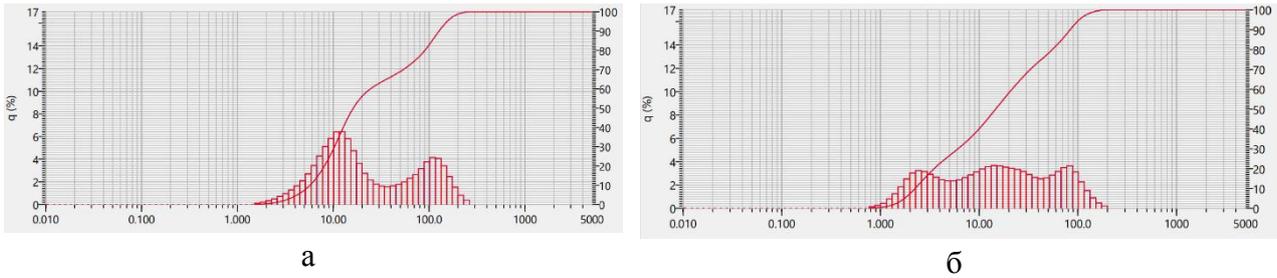


Рисунок 3 – Распределение частиц по размерам асфальтенов (а), сульфированных асфальтенов (б)

Полимерные композиции получали по традиционной методике, смешением наполнителя с полимером, находящимся в вязкотекучем состоянии, на лабораторной станции «Plastograph ЕС» при температуре 180 °С (ПЭ), 180 °С (ПП), 220 °С (АБС), время смешения составляло 5 мин. Образцы в виде пленок и пластин изготавливали методом прессования на гидравлическом прессе Gotech GT-7014-N10C (давление - 15 МПа, время нагрева - 5 мин., выдержка под давлением - 3 мин., время охлаждения - 5 мин.). Электретирование образцов осуществлялось в поле коронного разряда при напряжении 30 кВ, в течение 30 сек.

Исследования электретных свойств полимерных и композиционных материалов на основе ПЭ, ПП, АБС с нефтяными наполнителями показали, что в процессе хранения электретов их потенциал поверхности ( $V_э$ ), напряженность электрического поля ( $E$ ) и эффективная поверхностная плотность заряда ( $\sigma_{эф}$ ) снижаются, что и наблюдается для исследуемых композиций (рис. 4-6). Спад электретных характеристик в первые сутки хранения обусловлен высвобождением носителей заряда из мелких поверхностных энергетических ловушек. После этого их величина определяется количеством инжектированных носителей заряда, попавших в более глубокие энергетические ловушки.

При введении 7,5 мас.% нефтяных наполнителей в ПЭ, электретные характеристики (на 30-ые сутки измерений), выраженные на графике показателем потенциала поверхности ( $V_э$ ), повышаются в 4 раза при введении Ат ( $V_э$ : с 0,125 кВ до 0,500 кВ), в 2,8 раза при введении А ( $V_э$ : с 0,125 кВ до 0,350 кВ), в 5,5 раз при введении SA ( $V_э$ : с 0,125 кВ до 0,691 кВ) при максимальной степени наполнения (рис. 4). Изменение показателей эффективной поверхностной плотности заряда ( $\sigma_{эф}$ ) и

напряженности электрического поля ( $E$ ) происходит аналогично изменению поверхностного потенциала ( $V_3$ ).

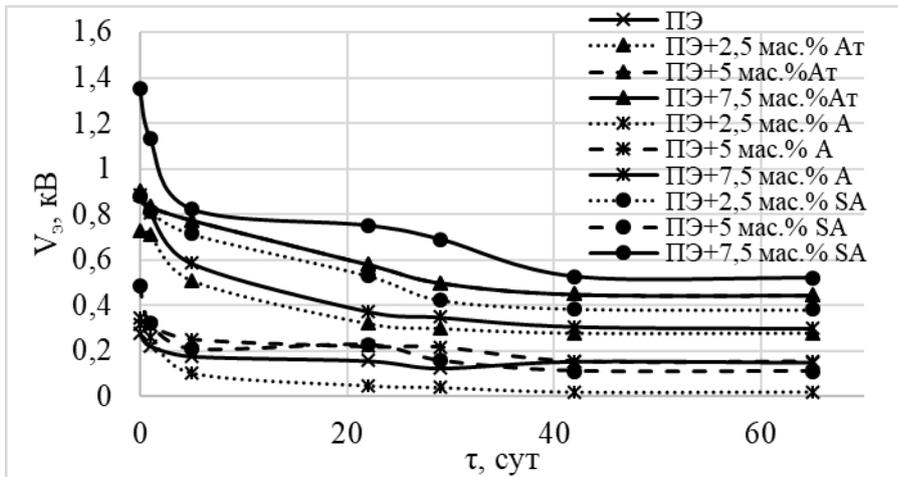


Рисунок 4 – Изменение потенциала поверхности ПЭ композиций при введении нефтяных компонентов от времени хранения

Для ПП, как и для ПЭ, 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 на 26% и 11% соответственно, чем у ненаполненного ПП (рис. 5).

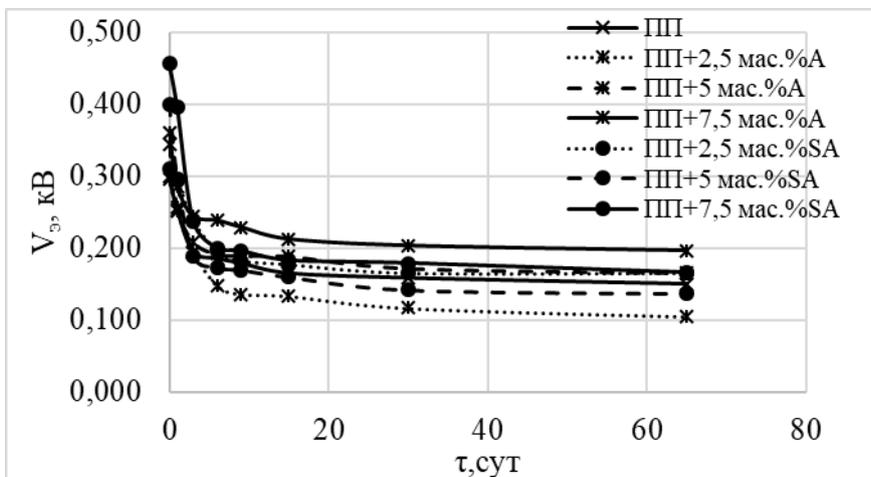


Рисунок 5 – Изменение потенциала поверхности ПП композиций, при введении нефтяных наполнителей, от времени хранения

Изменения потенциала поверхности АБС-пластика от введенного наполнителя имеют немного иной характер. При добавлении А и SA, как и для полиэтиленовых композиций, наибольшее увеличение потенциала поверхности АБС наблюдается при введении 7,5 мас.% наполнителя (в среднем в 3 раза в обоих случаях). Но при добавлении Ат, наибольшие результаты достигаются при содержании наполнителя 2,5 мас.%, а с дальнейшим увеличением количества наполнителя, электретные свойства

снижаются, но все равно остаются выше электретенных свойств ненаполненного АБС (рис. 6).

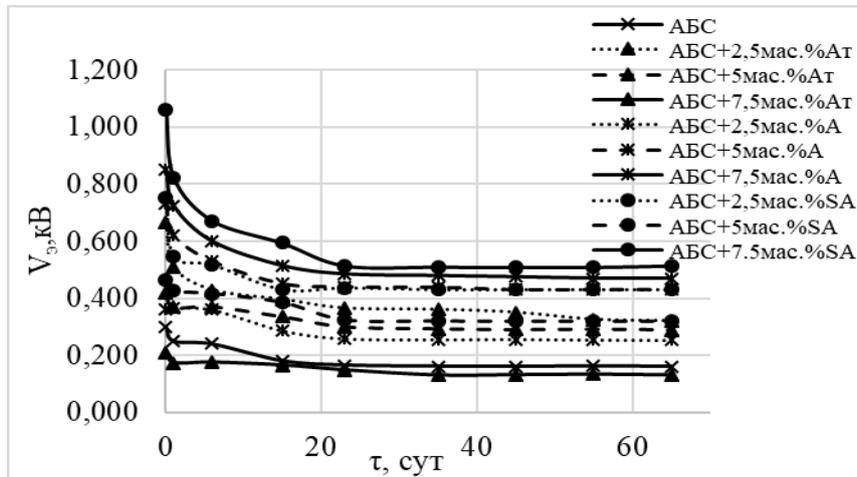


Рисунок 6 – Изменение потенциала поверхности АБС композиций, при введении нефтяных наполнителей, от времени хранения

В результате выяснения причин повышения электретенных свойств полимеров при введении наполнителей (изменение химической структуры полимера, его электропроводности, снижение подвижности макромолекул вблизи поверхности наполнителя), было выявлено, что основной является появление новых энергетических ловушек на границе раздела фаз «полимер-наполнитель», с более высокой энергией захвата. Это суждения подтверждается и данными термостимулированной релаксации поверхностного потенциала (ТСРПП) (рис. 7).

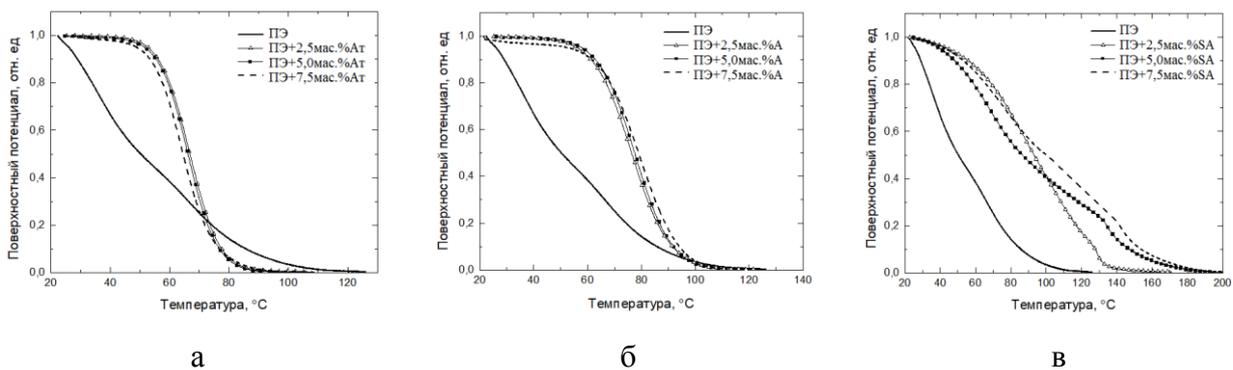


Рисунок 7 - Сравнительные кривые ТСРПП для ПЭ и его композиций с Ат (а), А (б), SA (в)

Как правило, спад потенциала поверхности полимеров обусловлен высвобождением носителей заряда из мелких ловушек (до 50-70 °С) и с высвобождением заряда из более глубоких ловушек, расположенных на границах кристаллических областей (до температуры плавления полимера). Все композиты ПЭ

с нефтяными наполнителями демонстрируют значительно лучшую стабильность заряда при повышенных температурах, чем исходный полимер. 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 ПЭ. В случае композитов с SA стабильность электретных свойств при температурах 100-160°C существенно выше. Это может быть связано с сульфогруппами, возникающими при модификации асфальтенов, т.е. химическая обработка приводит к образованию дополнительных глубоких ловушек, благодаря созданию новых функциональных групп в составе асфальтенов. 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.

Для определения эксплуатационных свойств полученных композиций были исследованы термические и физико-механические свойства.

Термостойкость полимера, характеризуемая температурой потери 5%, 10% и 50% массы образца, представлена в таблице 2. Температура начала разложения ПЭ ( $T_{5\%}$ ) при добавлении Ат увеличивается в среднем на 15 °С, при добавлении А – 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. При добавлении SA происходит повышение температуры потери массы образца с 10 до 30 °С с уменьшением количества вводимого наполнителя. Вторым важным параметром термогравиметрического анализа является максимальная температура разложения. Полиэтилен имеет максимальную степень разложения ( $T_{50\%}$ ) при температуре около 451°C. При добавлении Ат и А температура дегградации одинакова и примерно равна 461°C, при добавлении SA – 484 °С, что на 33 °С выше значений для исходного образца. 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 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.

Таблица 2 – Данные термогравиметрического анализа ПЭ и ПЭ композиций

Образцы	Температура потери массы образца, °С		
	T <sub>5%</sub>	T <sub>10%</sub>	T <sub>50%</sub>
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

В случае изучения данных термогравиметрического анализа ПП композиций (табл. 3), выявлено, что температура начала разложения (T<sub>5%</sub>) при добавлении А увеличивается на 65 °С, с повышением разности температур начала разложения до 117 °С, с увеличением количества наполнителя. При добавлении SA происходит повышение температуры начала разложения в среднем на 50 °С.

Таблица 3 – Данные термогравиметрического анализа ПП и ПП композиций

Образцы	Температура потери массы образца, °С		
	T <sub>5%</sub>	T <sub>10%</sub>	T <sub>50%</sub>
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 композиций остались в среднем на уровне 380-390 °С и значительно не изменились по сравнению с исходным АБС – 384 °С.

Известно, что с добавлением наполнителей в термопластичную полимерную матрицу прочностные характеристики могут ухудшиться (например, удешевляющих и неактивных наполнителей), что может повлиять на эксплуатационные свойства полимерных электретов. Введение нефтяных наполнителей в матрицу ПЭ во всех случаях приводит к увеличению прочности материалов ( $\sigma_p$ ). Также наблюдается увеличение показателя относительного удлинения ( $\epsilon$ ) (табл. 4) для всех ПЭ композиций, кроме композиций с SA. Наибольшее повышение прочности наблюдается при добавлении Ат, что может быть связано с наилучшим распределением частиц в матрице полимера из-за большого количества смол в составе наполнителя.

Таблица 4 – Физико-механические свойства ПЭ и его композиций

Образец	$\sigma$ , МПа	$\epsilon$ , %	ПТР, г/10 мин	Н <sub>D</sub> , 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
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

Введение нефтяных наполнителей в матрицу ПП и АБС, значительно не изменило прочностные свойства полимеров (табл. 5). Показатели, зафиксированные для композиций полимеров с нефтяными наполнителями, варьируются разнонаправлено и отсутствует общая тенденция изменений. Возможность передачи напряжения от матрицы к наполнителю настолько снижается (из-за низкой адгезии между наполнителем и полимером), 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). Разброс в показателях  $\epsilon$ , скорей всего связан с неравномерностью распределения наполнителя и созданием в матрице полимера «скоплений» наполнителя в одной точке, что приводит к образованию зон концентрации нагрузки, где и происходит разрыв материала.

Таблица 5 – Физико-механические свойства ПП, АБС-пластика и их композиций

Образец	$\sigma$ , МПа	$\epsilon$ , %	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
АБС	42,1	3,7	4,3	76
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

Исключением являются композиций 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 (в среднем в 3-5 раза) и термической стабильности электретных характеристик с незначительными изменениями прочностных свойств. При этом наибольшие показатели электретных свойств композиций достигаются при максимальном наполнении. Происходит 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.

### Полимерные композиционные материалы с монтмориллонитом

В настоящей работе асфальтены рассматриваются как удешевляющий наполнитель. Одним из распространенных удешевляющих минеральных наполнителей является ММТ (без применения способов его интеркалирования до наночастиц), к тому же эти наполнители имеют схожесть структуры (слоистая структура наноагрегатов асфальтенов напоминает структуру монтмориллонита). Поэтому было принято решение исследовать влияние монтмориллонита (ММТ) на свойства ПЭ, ПП и АБС и сравнить его с вышевыявленными закономерностями для асфальтенонаполненных композитов.

Исследования электретных свойств композиций полимеров с ММТ показали, что введение частиц наполнителя в полимеры способствует повышению их электретных характеристик (табл. 6). Видно, что электретные свойства ПЭ композиций с 2,0 или 4,0 мас.% ММТ выше, чем ненаполненного ПЭ на 25% и 17% соответственно. Введение 2,0 и 4,0 мас.% ММТ в ПП, приводит к повышению потенциала поверхности в 2 и 2,5 раза соответственно (на 30-ые сутки хранения) относительно исходного образца. При наполнении АБС 2,0 и 4,0 мас.% ММТ, потенциал поверхности повышается в 3,5 и 1,7 раза соответственно. 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.

Таблица 6 – Изменение электретных свойств полимерных композиций с ММТ

Полимер	Значение потенциала поверхности (на 30-е сутки измерений), кВ		
	Исх. обр.	2 мас.% ММТ	4 мас.% ММТ
ПЭ	0,120	0,170	0,140
ПП	0,150	0,327	0,373
АБС	0,160	0,552	0,268

Для оценки эксплуатационных свойств полимерных композиций с монтмориллонитом, были исследованы термические и физико-механические свойства.

Результаты полученные по данным термогравиметрического анализа, 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. Для ПП композиций с ММТ, так же, как и для композиций ПП с нефтяными наполнителями, происходит значительное повышение термостойкости композиций. Наблюдается изменение температуры начала разложения в среднем на 100 °С, при этом изменение температуры сопоставимо с изменением количества наполнителя. В АБС композициях с ММТ, аналогично композициям с нефтяными наполнителями, значительных изменений термостойкости полимера с введением наполнителя не происходит.

Проведенные исследования показали, что добавление ММТ, в количестве 2,0 и 4,0 мас.% в ПЭ и ПП матрицу, влияния на изменение прочности при разрыве не оказывает. Объяснением эту может служить, возникновение неравномерности напряжений и различных дефектов. Изменение относительного удлинения ПП, с увеличением количества наполнителя может быть связано с совместимостью матрицы с монтмориллонитом и с трудностью реализации высокой степени расслоения частиц слоистого наполнителя на единичные слои в полимерной матрице.

При добавлении ММТ в АБС-пластик, наблюдается некоторое понижение прочности при разрыве на одинаковые значения при добавлении как 2,0 так и 4,0 мас.% наполнителя: с 42 МПа до ~35 МПа.

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

Таким образом, влияние асфальтенов на электретные свойства полиэтилена, полипропилена или АБС-пластика аналогично влиянию традиционного минерального наполнителя монтмориллонита – введение дисперсных наполнителей в полимеры приводит к повышению их электретных характеристик, что связано с появлением новых видов энергетических ловушек инжектированных носителей заряда. Возможность относительно простой модификации асфальтенов позволит представить композиции полимеров с этими наполнителями в виде модельной системы для выявления закономерности изменения уровня и термической стабильности электретных характеристик материалов при изменении типа высокоэнергетических

ловушек инжесктивированных носителей заряда на границе раздела фаз в композициях полимеров с традиционными наполнителями, применяя методы химической модификации поверхности их частиц.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1) Получены твердые дисперсные 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 м<sup>2</sup>/г; сульфированные асфальтены, 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 м<sup>2</sup>/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 инжесктивированных 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 композиций на основе 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.

6) Выявленные закономерности влияния высокомолекулярных компонентов нефти на электретные свойства ПЭ, ПП и АБС распространяются и на композиции этих полимеров с монтмориллонитом. При наполнении ММТ наблюдается повышение электретных свойств полимеров (с 0,120 кВ до 0,170 кВ для ПЭ, с 0,150 кВ до 0,0,373 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 ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ**

*Статьи в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК для размещения материалов диссертаций:*

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

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

*Публикации в изданиях, входящих в базы Web of Science и Scopus:*

3. Minzagirova, A. M. Polyolefin composition materials filled with oil asphaltenes and their functionalized derivatives / **A. M. Minzagirova (A. M. Gainullina)**, 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.

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

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

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

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

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

*Статьи в других журналах и тезисы докладов в сборниках и материалах конференций:*

9. Минзагирова, А. М. Композиции абс-пластика с нефтяными асфальтенами как электретные материалы / **А. М. Минзагирова (А. М. Гайнуллина)**, Ю. Ю. Борисова, Д. Н. Борисов, М. Ф. Галиханов // V Всероссийская с международным участием школа конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Материалы и технологии XXI века»: сб. тезисов – Казань, 2022. – С.288.

10. Минзагирова, А. М. Электретные свойства полимерных композиционных материалов, наполненных асфальтенами и их производными / **А. М. Минзагирова**

(**А. М. Гайнуллина**), Ю. Ю. Борисова, Д. Н. Борисов, М. Ф. Галиханов // XXIII Международная научно-практическая конференция студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера: мат. конф. Том 2. – Томск, 2022. – С.427-428.

11. Минзагирова, А. М. Антиоксидантные свойства высокомолекулярных компонентов нефти при переработке полимеров / **А. М. Минзагирова (А. М. Гайнуллина)**, М. Ф. Галиханов, Ю. Ю. Борисова, Д. Н. Борисов // Конференции «Кирпичниковские чтения»: сб. тезисов докладов, Том 2. – Казань, 2021. – С.276-278.

12. Минзагирова, А. М. Композиционные материалы на основе полиэтилена и высокомолекулярных компонентов нефти / **А. М. Минзагирова (А. М. Гайнуллина)**, А. Р. Гильманова, М. Ф. Галиханов, Ю. Ю. Борисова, Д. Н. Борисов // VII Международная молодежная научная конференция «Физика. Технологии. Инновации»: сб. тезисов докладов. – Екатеринбург, 2020. – С. 803-804.

13. Минзагирова, А. М. Физико-механические и электретные свойства композиционных материалов, наполненных нефтяными асфальтенами и их функционализированными производным / **А. М. Минзагирова (А. М. Гайнуллина)**, А. Р. Гильманова, М. Ф. Галиханов, Ю. Ю. Борисова, Д. Н. Борисов // VI Всероссийская научная молодёжная школа-конференция «Химия под знаком СИГМА: исследования, инновации, технологии»: сб. тезисов докладов. – Омск, 2020. – С.189-190.

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

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

16. Минзагирова, А. М. Влияние монтмориллонита на изменение электретных свойств полипропилена / **А. М. Минзагирова (А. М. Гайнуллина)**, М. Ф. Галиханов, Р. З. Хайруллин // VIII Международная молодежная научная конференция «Физика. Технологии. Инновации»: сб. тезисов докладов. – Екатеринбург, 2021 г. – С.852.

17. Минзагирова, А. М. Полимерные электреты для активной упаковки: влияние монтмориллонита на свойства полипропилена / **А. М. Минзагирова (А. М. Гайнуллина)**, М. Ф. Галиханов, Р. Р. Спиридонова, Р. З. Хайруллин // XVII Всероссийская конференция молодых ученых, аспирантов и студентов с международным участием, посвященная году науки и технологий в Российской Федерации «Пищевые технологии и биотехнологии»: мат. конф. – Казань, 2021. – С. 692-695.

18. Минзагирова, А. М. Электретные свойства композиции на основе полипропилена и монтмориллонита / **А. М. Минзагирова (А. М. Гайнуллина)**, М. Ф. Галиханов // Всероссийская научная конференция (с международным участием) преподавателей и студентов вузов «Актуальные проблемы науки о полимерах»: сб. трудов. – Казань, 2020. – С. 122-123.

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

20. Минзагирова, А. М. Влияние монтмориллонита на свойства полиэтиленового электрета / **А. М. Минзагирова (А.М. Гайнуллина)**, М. Ф. Галиханов, Р. Р. Спиридонова, Р. З. Хайруллин // VI Международная молодежная научная конференция «Физика. Технологии. Инновации»: сб. тезисов докладов. – Екатеринбург, 2019. – С. 145-146.

21. Минзагирова, А. М. Электретные свойства композиционных материалов на основе полиэтилена и природного нанонаполнителя / **А.М. Минзагирова (А. М. Гайнуллина)**, Р.И. Камалова, М.Ф. Галиханов // Всероссийская 52-ая научная студенческая конференция «Волонтерство. Наука. Образование»: сб. трудов. – Чебоксары, 2018. – С. 348.

22. Минзагирова, А. М. Влияние нанодисперсного монтмориллонита на электретные свойства полиэтилена / **А. М. Минзагирова (А. М. Гайнуллина)**, М. Ф. Галиханов, Р. Р. Спиридонова, Р. З. Хайруллин // Конференция «Актуальные проблемы науки о полимерах – 2018». сб. трудов. – Казань, 2018. – С. 118.

23. Минзагирова, А. М. Влияние монтмориллонита на электретные свойства полиэтилена / **А. М. Минзагирова (А. М. Гайнуллина)**, Р.И. Камалова, Р. Р. Спиридонова, М. Ф. Галиханов // Четвертый междисциплинарный научный форум с международным участием «Новые материалы и перспективные технологии»: сб. тезисов докладов. – Москва, 2018. – С. 709-710.

24. Загрутдинова А. К. Разработка асептической упаковки для медицинских инструментов / А. К. Загрутдинова, М. Ф. Галиханов, А. С. Галиуллина, **А. М. Минзагирова (А. М. Гайнуллина)** // V Международная молодежная научная конференция «Физика. Технологии. Инновации»: сб. тезисов докладов. – Екатеринбург, 2018. – С. 155-156.

25. Минзагирова А. М. Влияние монтмориллонита на электретные свойства полиэтилена / **А. М. Минзагирова (А. М. Гайнуллина)**, Р.И. Камалова, М. Ф. Галиханов // III Всероссийская молодежная конференция «Достижения молодых ученых: химические науки»: сб. тезисов. – Уфа, 2018. – С. 475-476.