

Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение
высшего образования
«СИБИРСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Институт цветных металлов и материаловедения

институт

Композиционные материалы и физико-химия металлургических процессов
кафедра

УТВЕРЖДАЮ

Заведующий кафедрой

А.Ф. Шиманский

подпись инициалы, фамилия

« _____ » _____ 2019 г.

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

Изучение влияния добавки нановолокон оксида алюминия на механические
свойства минералонаполненного полиэтилена
тема

22.04.01 Материаловедение и технологии материалов

код и наименование направления

22.04.01.03 Перспективные материалы и методы их исследования

код и наименование магистерской программы

Научный руководитель

_____доц., канд.техн.наук
подпись, дата должность, ученая степень

М.М. Симунин

инициалы, фамилия

Выпускник

подпись, дата

А.А-О. Куулар

инициалы, фамилия

Рецензент

_____н.с., канд.хим.наук
подпись, дата должность, ученая степень

В.Е. Задов

инициалы, фамилия

Красноярск 2019

Продолжение титульного листа магистерской диссертации по теме
«Изучение влияния добавки нановолокон оксида алюминия на
механические свойства минералонаполненного полиэтилена».

Консультанты по
разделам:

Литературный обзор
наименование раздела

подпись, дата

М.М. Симунин
инициалы, фамилия

Методическая часть
наименование раздела

подпись, дата

М.М. Симунин
инициалы, фамилия

Экспериментальная часть
наименование раздела

подпись, дата

М.М. Симунин
инициалы, фамилия

Охрана труда и окружающей среды
наименование раздела

подпись, дата

М.М. Симунин
инициалы, фамилия

Экономическая часть
наименование раздела

подпись, дата

М.М. Симунин
инициалы, фамилия

Нормоконтролер

подпись, дата

М.М. Симунин

инициалы, фамилия

Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение
высшего образования
«СИБИРСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»
Институт цветных металлов и материаловедения
институт
Композиционные материалы и физико-химия металлургических процессов
кафедра

УТВЕРЖДАЮ
Заведующий кафедрой
_____ А.Ф. Шиманский
подпись инициалы, фамилия
« _____ » _____ 20 ____ г.

ЗАДАНИЕ
НА ВЫПУСКНУЮ КВАЛИФИКАЦИОННУЮ РАБОТУ
в форме магистерской диссертации

Студенту Куулар Айраане Ак-Ооловне

фамилия, имя, отчество

Группа ЦМ 17-25М

номер

Направление (специальность) 22.04.01

код

Материаловедение и технологии материалов

наименование направления

Тема выпускной квалификационной работы «Изучение влияния добавки нановолокон оксида алюминия на механические свойства минералонаполненного полиэтилена»

Утверждена приказом по университету № 19620/с от 28.12.2018 г.

Руководитель ВКР М.М. Симунин, канд.техн.наук, доцент каф. «Композиционные материалы и физико-химия металлургических процессов»

инициалы, фамилия, должность, ученое звание и место работы

Исходные данные для ВКР

Перечень разделов ВКР Литературный обзор, Методическая часть, Экспериментальная часть, Охрана труда и окружающей среды, Экономическая часть

Перечень графического материала презентация по теме выпускной квалификационной работы

Руководитель ВКР

подпись

М.М. Симунин

инициалы и фамилия

Задание принял к исполнению

подпись,

А.А-О. Куулар

инициалы и фамилия студента

« ____ » _____ 20__ г.

РЕФЕРАТ

Выпускная квалификационная работа по теме «Изучение влияния добавки нановолокон оксида алюминия на механические свойства минералонаполненного полиэтилена» содержит 70 страницу текстового документа, 35 использованных источников, 1 приложение, 19 графических материалов, 9 таблиц.

МИНЕРАЛОНПЛНЕННЫЙ ПОЛИЭТИЛЕН, НАНОВОЛОКНА ОКСИДА АЛЮМИНИЯ, КОМПАУНДИРОВАНИЕ, ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИТЫ.

Целью работы является разработка методики модифицирования минералонаполненного полиэтилена нановолокнами оксида алюминия.

Для достижения поставленной цели следует решить следующие задачи: разработка технологии компаундирования МНПЭ методом многократной экструзии; изготовление заготовок композита для испытаний; проведение испытаний механической прочности композита на растяжение; проведение испытаний механической прочности композита на изгиб; анализ механизмов упрочнения МНПЭ.

В результате проведения работы была отработана технология введения нановолокон оксида алюминия в матрицу полиэтилена на основе механического замешивания, а также, показано, что основной параметр композита, на который может влиять добавка нановолокон оксида алюминия – это прочность на растяжение, что показано прямыми испытаниями образцов.

В итоге была разработана методика модифицирования минералонаполненного полиэтилена нановолокнами оксида алюминия использованием многократной экструзии, которая гомогенизирует нановолокна оксида алюминия в матрице полимера. Добавление нановолокон оксида алюминия в минералонаполненный антиприреном полиэтилен приводит к увеличению прочности на разрыв с 2,87 МПа до 6,56 МПа, т.е. в 2,5 раза, это связано с особенностью субструктуры формируемой в матрице полимера нановолокнами оксида алюминия.

Содержание

Введение.....	6
1 Литературный обзор	8
1.1 Углеродные нанотрубки	10
1.2 Свойства композитов	18
1.3 Упрочнение композитов наноматериалами	20
1.4 Применение композитов	24
1.5 Оксид алюминия и его свойства.....	25
1.6 Нановолокна оксида алюминия	26
2 Методическая часть	31
2.1 Универсальная машина LFM 20 kN	31
2.2 Пробоподготовка образцов на разрыв	33
2.3 Растровый электронный микроскоп.....	35
2.4 Экструдер	37
2.5 Методика изготовления образцов	38
2.6 Способы анализа экспериментальных данных	38
3 Экспериментальная часть.....	41
3.1 Механические свойства минералонаполненного полиэтилена.....	42
3.1.1 Испытание на растяжение	43
3.1.2 Испытание на изгиб	46
3.2 Перколяция Нафена	47
4 Охрана труда и окружающей среды.....	51
5 Экономическая часть	63
Заключение	66
Список использованных источников	67
ПРИЛОЖЕНИЕ Сводные данные	71

Введение

Композиционные материалы являются основным заменителем традиционных конструкционных материалов, благодаря отличным характеристикам прочности к плотности, недорогим, экологичным производственным процессам [1]. Во многих областях применения, таких как аэрокосмическая промышленность, автомобилестроение и медицина, использование композитных материалов на основе полимеров привлекает все большее внимание благодаря их повышенной жёсткости и соотношениям прочности и массы композитов. Выдающиеся механические свойства композитов являются результатом переноса нагрузки от полимерной матрицы к наполнителям, которые обладают более высокой жёсткостью и прочностью на разрыв [1-2].

В исследовании рассматривается зависимость механических свойств минералонаполненного полиэтилена при добавлении нановолокон оксида алюминия. Добавка нановолокон оксида алюминия представляет собой кристаллический нановолокнистый материал, обладающий высокой механической прочностью и стабильностью. С физико-химической точки зрения материал представляет собой нановолокна из оксида алюминия с однонаправленной диспергированной структурой и граненой поверхностью. Такие характеристики обеспечивают нановолокнам оксида алюминия широкий спектр возможностей для взаимодействия с различными полимерными матрицами, а также с керамическими и металлическими материалами [2-3].

Актуальность данной работы заключается в широкой возможности выбора и регулирования состава, структуры и свойств материала, способов и условий получения, обработки и применения.

Целью работы является разработка методики модификации минералонаполненного полиэтилена нановолокнами оксида алюминия.

Для достижения поставленной цели следует решить следующие задачи:

- разработка технологии компаундирования МНПЭ методом многократной экструзии;
- изготовление заготовок композита для испытаний;
- проведение испытаний механической прочности композита на растяжение;
- проведение испытаний механической прочности композита на изгиб;
- анализ механизмов упрочнения МНПЭ.

1 Литературный обзор

Композиционные материалы получают все больший интерес для различных применений в биологии, энергетике и восстановлении окружающей среды из-за их выдающихся свойств и универсальности. Композиты, которые получают путем объединения двух или более материалов, обладающих различными физико-химическими свойствами, можно разделить на полимерные, керамические и металлические вещества в зависимости от природы фазы матрицы. Среди этих композитов полимерные композиты широко используются в различных технических применениях, поскольку полимеры в качестве фазы матрицы обладают преимуществами по сравнению с другими материалами, такими как технологичность, что позволяет изготавливать эти композиты в легкие компоненты сложной формы.

Композиционные материалы являются основным заменителем традиционных конструкционных материалов благодаря хорошим характеристикам прочности к плотности, недорогим, экологичным производственным процессам [1-3]. Композиты легкие и обладают сравнительно более высокими физическими свойствами, чем входящие в их состав материалы [4]. С момента открытия углеродной нанотрубки (CNT) [5], она стала центром притяжения благодаря своим интересным свойствам. Ему удалось привлечь внимание исследователей благодаря широкому спектру применений, включая полевое излучение, накопление энергии, молекулярную электронику и так далее [6-8].

Помимо углеродных материалов, нанокомпозиты считаются одной из наиболее изученных областей нанонауки. Армированные наноуглеродом композиты также привлекают огромное внимание в качестве следующего поколения превосходных функциональных материалов, сочетающих в себе положительные свойства основного материала и армирующих материалов новыми способами [9–11]. Современные исследования были сосредоточены на изготовлении полимерных нанокомпозитов путем включения углеродных

нанотрубок в различные полимерные системы. Исследователи смогли показать, что благодаря дисперсии и ориентации наноуглеродов в полимерных матрицах могут быть достигнуты улучшенные физические свойства, включая модуль Юнга, ударную вязкость, прочность на разрыв и проводимость [1–5].

Различные наноматериалы на основе оксидов металлов и их полимерные нанокомпозиты были зарегистрированы в течение десятилетий. Благодаря своим выдающимся свойствам, таким как электрические, магнитные, механические, оптические, каталитические и т. д., Наноматериалы на основе оксидов металлов играют важную роль в широком спектре применений, включая газовые датчики, топливные элементы, усовершенствованную керамику, химические датчики, биосенсоры, батареи, солнечные элементы, пироэлектрики, суперконденсаторы, катализаторы, антикоррозионные покрытия и т. д. Был синтезирован ряд наночастиц оксида металла, включая TiO_2 , SiO_2 , оксид железа, оксид цинка (ZnO), оксид галлия (Ga_2O_3), оксид никеля (NiO), оксид меди (CuO) и т. д. Они имеют различные морфологии, такие как сферические треугольник, звезда, нанопроволоки, нанотрубки, наностержни и т. д. Из-за высокой плотности и ограниченного размера наночастицы оксида металла показали захватывающие результаты с точки зрения физических и химических свойств; поэтому очень желательно понимать их различные аспекты с точки зрения синтеза, свойств и применений. Для получения нанокомпозитов полимер-металл-оксид с разделенной нанофазой структурой гомогенная дисперсия наночастиц оксида металла, включая уменьшение размера границы раздела полимер-оксид металла, является очень важной, поскольку она по существу изменяет физические свойства нанокомпозитов. Крайне важно иметь однородно диспергированный оксид металла по всей полимерной матрице, чтобы сформировать гомогенную структуру, разделенную нанофазой. Благодаря присутствию наночастиц оксида металла свойства полимерных нанокомпозитов могут быть улучшены. В общем, обнаружено, что свойства, включающие термостабильность, ударную вязкость, температуру стеклования, оптическую прочность, предел прочности

при растяжении и т. д., Улучшаются путем образования таких нанокомпозитов с различными полимерными матрицами. Таким образом, эти нанокомпозиты широко используются в различных областях, от нанесения покрытия на активную поверхность до биомедицинских применений, включая конструкционные материалы.

Электроспиннинг – это мощный одностадийный метод приготовления полимерных нановолокон и их композитов диаметром до нескольких нанометров, который может в полной мере использовать преимущества компонентов [6-8,12-18]. В настоящее время многие нановолокна с полимерной формовкой с функциональной формовкой могут быть усилены наноуглеродами, включая УНТ, графены, наноалмазы, нанодоты и т. д.

1.1 Углеродные нанотрубки

Достижения в области нанонауки и нанотехнологий были мотивированы открытиями разнообразных углеродных наноструктур за последние тридцать лет. Углерод, шестой элемент в периодической таблице элементов, получил значительное внимание благодаря своим уникальным химическим свойствам, термической стабильности, а также превосходным механическим характеристикам для широкого спектра применений. Алмаз и графит представляют единственные известные аллотропы углерода до того, как Кроло и др. впервые обнаружили фуллерены в 1985 году [1]. Открытие фуллеренов ознаменовало начало эры синтетических углеродных аллотропов, переходящих к наблюдению углеродных нанотрубок (УНТ) в 1991 году и графена в 2004 году - двух важных вех в эволюции углеродных аллотропов [2-4]. Атом углерода может быть sp^3 или sp^2 гибридизован и расположен в разных структурах - в sp^2 гибридизированном углероде имеется множество аллотропов, таких как графит, фуллерен, графен, УНТ и т. д. [5]. В последнее время углерод и его аллотропы были продемонстрированы в многообещающих применениях в таких ключевых технологиях, как сверхлегкие и сверхпрочные композиты, сбор

и хранение возобновляемой энергии, а также активные биомедицинские материалы [6-8].

Углеродные нанотрубки (УНТ) представляют собой класс углеродных аллотропов с интересными свойствами, которые делают их производительными материалами для использования в различных областях нанотехнологий, таких как электронное оборудование, оптика и терапия. Они проявляют отличительные свойства, а именно прочность и высокую электрическую и теплопроводность. Их уникальность может быть приписана из-за картины связи, присутствующей между атомами, которые являются очень сильными и также демонстрируют высокие экстремальные пропорции. УНТ классифицируются как одностенные углеродные нанотрубки и многостенные углеродные нанотрубки на основе количества имеющихся боковых стенок и способа их пространственного расположения.

Введение наноуглеродов, особенно углеродных нанотрубок и графена, в полимерные матрицы может значительно улучшить механические, электрические и тепловые свойства, что приводит к перспективным применениям в биологии и сенсорах [10]. Несмотря на эти достижения, одним из наиболее сложных аспектов при получении таких композитов является сложность диспергирования и выравнивания нанонаполнителей в полимерной матрице. Это связано с сильным притяжением Ван-дер-Ваальса между наноуглеродами, которое вызывает агрегацию и предотвращает дисперсию. Таким образом, существует критическая потребность в надлежащем диспергировании этихnanoструктур в полимерной матрице, и было разработано несколько методов для улучшения дисперсии сажи, УНТ, графена и фуллеренов, включая химическую модификацию наноуглеродов.

Нанокомпозит с хорошей дисперсией УНТ обладает исключительным сочетанием механических, электрических, термических и трибологических свойств [9,10]. Полимерные нанокомпозиты, наделенные многими важными свойствами, такими как нелинейно-оптические свойства, электропроводность и люминесценция, представляют собой новую альтернативу традиционно

заполненным полимерным композитам. Эти были предложены для их пользы в различных применениях включая химические датчики, электролюминесцентные приборы, электрокатализ, батареи, биосенсоры, фотовольтаические приборы, франтовские окна и запоминающие устройства. УНТ имеют много преимуществ над другими материалами углерода оперируя понятиями электрической проводимости и термальных свойств, для которых эти имеют многочисленные применения в электронике и предварительных материалах. Однако нанокомпозиты имеют дисперсионные проблемы, которые влияют на присущие им свойства композитов. На движение электронов и диполь-дипольные взаимодействия влияет структура связей С-С углеродных наночастиц. Но, охотно запутанные наночастицы углерода начинают силы притяжения между собой, которым окончательно нужно физическое и химическое рассеивание сломать-вверх и уменьшить агломерацию. Плохое рассеивание УНТ в матрице полимера приводит к более плохим межфазным взаимодействиям. Нанотрубки функционализируются для активации своих поверхностей с целью формирования лучшей адгезии между полимером и УНТ через границу раздела.

УНТ нашли свое применение в качестве одного из лучших упрочнений в композитах, обеспечивая превосходные механические, тепловые и электрические свойства. Для термопластов и термореактивных полимеров характерны смешивание расплава и обработка раствора. Для лучшего смешивания дисперсионного сдвига используется метод ультразвука. Для улучшения связи между фазами могут применяться такие методы, как полимеризация на месте, присоединение функциональной группы или применение поверхностно-активных веществ.

Процесс изготовления влияет гораздо больше, чем сорт УНТ и полимера. Лучшие методы изготовления увеличивают вышеуказанные свойства значительно. В настоящее время исследователи гораздо больше сосредоточены на открытии новых подходов к изготовлению нанокомпозита с хорошей дисперсией подкреплений. Однако управляющие параметры можно

оптимизировать, чтобы получить наилучший набор факторов для подготовки композита.

Наноуглеродные материалы обычно относятся к углеродным формам с характерными размерами в наноразмерной области (один размер меньше 100 нм) [5]. Структурное состояние углеродного аллотропа (размерность и характерный размер) и гибридизационное состояние атома углерода являются двумя решающими факторами при классификации наноуглеродных материалов [19].

Среди наноуглеродных материалов графен представляет собой один из наиболее перспективных материалов для наноэлектронных устройств следующего поколения. Графен был впервые обнаружен Андре Геймом и его коллегами в 2004 году с использованием простого метода скотча [4]. В последние годы с графеном произошло много прорывов, особенно в разработке новых методов производства и технологических применений [20-22]. Графен, единственный слой атомов углерода в плотно упакованной двумерной решетке, считается основным строительным блоком для УНТ, графита и фуллеренов. Он имеет большую удельную поверхность, хорошую электропроводность, высокий модуль Юнга и теплопроводность [23-25]. Он также может быть составлен из полимеров или неорганических систем для увеличения механической прочности, тепловой и электрической проводимости. В настоящее время существует несколько стратегий синтеза графена, а именно химическое осаждение паров на поверхности металла (эпитаксиальный графен), микромеханическое расслоение, расслоение графита в растворителях, химическое восстановление оксида графена, микроволновая плазма и дуговой разряд [26]. Благодаря уникальным свойствам графена, он широко применяется во многих областях, включая датчики, прозрачные проводящие пленки и несколько типов энергетических устройств.

УНТ наблюдались значительно раньше Иидзимой в 1991 году по сравнению с графеном и первоначально рассматривались как цилиндры свернутого графена [3]. Различаемые по слоям графеновой пластиинки, УНТ

можно разделить на две категории: многостенные углеродные нанотрубки, которые образованы многослойными графеновыми пластинками, и одностенные углеродные нанотрубки, которые образованы однослойным графеном. Помимо числа стенок, киральность УНТ также играет большую детерминистическую роль в его электронной проводимости. Благодаря уникальным механическим, электрическим, оптическим и тепловым свойствам УНТ, это один из наиболее хорошо исследованных и используемых наноуглеродных материалов, уже продемонстрировавший важные применения в сверхлегких и сверхпрочных композитах, для сбора и хранения возобновляемой энергии, а также в активных биомедицинских материалах [27,28]. Кроме того, УНТ могут быть легко декорированы органическими функциональными группами для обеспечения селективного взаимодействия с другими полимерными или неорганическими системами [8]. Методы синтеза УНТ в основном включают дуговой разряд, лазерную абляцию и химическое осаждение из паровой фазы, которые подробно обсуждались во многих других обзорных работах [27, 29].

Фуллерены, представляющие собой углеродные молекулы с замкнутой клеткой, содержащие кольца атомов пяти- и шестиугольных атомов, были впервые обнаружены в 1985 году Крото и др. [1]. Открытие фуллеренов, из которых C_{60} и C_{70} являются наиболее хорошо изученными [30], открыло эру наноуглеродных материалов и имело чрезвычайно важное значение при изучении углеродных аллотропных материалов. Производимые в основном импульсным дуговым разрядом [31], лазерным облучением, резистивным нагревом, пиролизом или радиочастотной плазмой для испарения источника углерода, также изучаются несколько новых химических методов, которые могут улучшить выходы, уменьшить сложность получения функционализированных фуллеренов лучше контролировать тип получаемого фуллерена или синтезировать более крупные фуллерены [32].

Углеродные наноточки или углеродные квантовые точки (УКТ) составляют привлекательный класс недавно открытых наноуглеродных

материалов [33], которые содержат углеродные наночастицы с размерами менее 10 нм. Впервые они были получены во время очистки одностенных нанотрубок в 2004 году Скривенсом и др. и постепенно зарекомендовали себя как новая звезда в семействе наноуглеродов [34]. За последнее десятилетие был, достигнут большой прогресс в изучении УКТ, как в разработке процессов синтеза УКТ, так и в использовании УКТ в различных приложениях. Методы синтеза УКТ можно разделить на две основные группы: нисходящий и восходящий подходы. Подходы сверху вниз включают дуговой разряд, лазерную абляцию, электрохимическое окисление, химическое окисление и ультразвуковой синтез, в которых используются макроскопические источники углерода, тогда как подходы снизу вверх, такие как микроволновый синтез, химический состав на основе матрицы, термическое разложение и гидротермальная обработка, связаны с химическими прекурсорами, такими как простые сахара и лимонная кислота [35]. УКТ имеют более высокий характер гибридизации sp^2 , что является символом нанокристаллического графита и содержит меньшее количество углерода с более высоким содержанием кислорода. С быстрыми темпами развития в этой области, CQD показали выдающийся потенциал в оптической визуализации и связанных с ними биомедицинских приложений [33].

Другой член в семействе наноуглеродов, который по размерам похож на УКТ, - наноалмаз. Наноалмазы обычно получают путем измельчения микроалмазов, процессов химического осаждения из паровой фазы, ударной волны или детонации [37]. Обычно они состоят из примерно 98% углерода с остаточным водородом, кислородом и азотом и имеют sp^3 -гибридизированное ядро, имеющее небольшое количество графитового углерода на поверхности. В настоящее время считается, что наноалмаз имеет потенциальное применение в биомедицинской визуализации, доставке лекарств и других областях медицины [7].

Углеродная сажа изучалась, как наполнитель ПВХ Прочность на разрыв композиций УС-ПВХ увеличивалась с увеличением количества углеродной

сажи до 15 масс.%, Затем уменьшалась, но удлинение при разрыве уменьшалось с увеличением содержания углеродной сажи. Наноструктурные материалы часто используются в качестве композиционных армирующих добавок. Хан Ван и др. были изготовлены многослойные графеновые ПВХ композиты. Этот композит имел более высокий модуль упругости при растяжении и температуру стеклования, но более низкую прочность на растяжение и термическую стабильность.

Саджини и др. сообщили, что наполненные графеном нанокомпозиты ПВХ обладают гибкой проводимостью, высокой механической прочностью и термической стабильностью. УНТ также используются в качестве наполнителя для улучшения электрической и теплопроводности ПВХ. Углеродные нанотрубки, содержащие катионаобменные ПВХ-мембранны, были разработаны методом литья из раствора. Бикиарис и др. проверил нанокомпозиты из многослойных УНТ пропилпропилена (ПП) и обнаружил, что многослойные УНТ действует как усиливающий элемент (повышенная прочность при растяжении), когда его используют в небольшом количестве (2–2,5 мас.%). Однако повышенное содержание многостенного УНТ подорвало механические свойства композита.

Мудассир и Мунионг подготовили нанокомпозиты из ПВХ - многостенных УНТ и ПВХ - графена. ПВХ - графеновые пленки имели более гладкую морфологию поверхности, по сравнению с ПВХ - многостенные УНТ пленками. Многостенные УНТ имеют тенденцию к агрегации в полимерной матрице (взаимодействия Ван-дер-Ваала), что предотвращает их широкое использование в качестве наполнителей ПВХ.

Дип и его сотрудники функционализировали нанонаполнитель, чтобы увеличить дисперсию в матрице. Было отмечено, что предел прочности сильно зависит от функционализированного содержания многостенного УНТ. Прочность на разрыв композита многостенный УНТ - ПММА (полиметилметакрилат) увеличилась до 0,5 масс. % MWCNT, а затем она уменьшилась. Добавление многостенного УНТ показало 16% -ное увеличение

прочности на разрыв. Это колебание может быть вызвано высокой вязкостью полимера в расплавленном состоянии, что затрудняет диспергирование функционализированного многостенного УНТ в среде.

Машхадзадех и др. изучили влияние функционализации углеродных нанотрубок (функционализация и силанизация OH) на механическое поведение нанокомпозитов УНТ полимеров. Результаты показали, что функционализация увеличивала энергию адсорбции, а также механические свойства. OH-функционализация и силанизация увеличивали предел прочности на растяжение на 9 и 16 % соответственно. Функционализация также оказала благоприятное влияние на прочность при изгибе (OH-функционализация 7 %, силанизация около 36 %).

Перспективными аналогами многостенных УНТ являются углеродные нанотрубки, легированные азотом или бором, которые имеют структуру, подобную бамбуку. Если азот входит в структуру УНТ, можно выделить три основных типа азота: пиридиновый, пирролический и графитный. Азоты пиридинового и пирролинового типа связаны с двумя атомами углерода как член шести- или пятичленного кольца соответственно. Это может происходить на краю углеродного слоя, но также возможно появится далеко от краев, если вакансии связаны с местами включения. Эти вакансии и ребра могут служить сайтами адсорбции, которые ответственны за необычную структуру азотом легированных УНТ. Нанотрубки с азотом также могут быть синтезированы путем химического осаждения из паровой фазы, таких как их нелегированные аналоги.

Нанотрубки доказали свою эффективность в качестве полимерных армирующих материалов, но при их использовании все еще существуют трудности. Чтобы проверить и сравнить их применимость, в матрице поливинилхлорида (ПВХ) были исследованы легированные азотом бамбуковые углеродные нанотрубки и многостенные УНТ в качестве полимерных композиционных армирующих соединений.

1.2 Свойства композитов

Благодаря своим уникальным свойствам, металлооксидные наноматериалы играют важную роль в широком спектре применений, включая катализ, магнитно-резонансную томографию (МРТ), тканевую инженерию, лечение рака, краски, очистку сточных вод и т. д.

Добавление наноматериалов в полимерную матрицу повышает жесткость и прочность благодаря механизмам усиления. Кроме того, некоторые характеристики варьируются в зависимости от размера и формы наночастиц, таких как модуль Юнга, модуль сдвига, коэффициент теплового расширения, электрическая и теплопроводность. Из-за увеличения поверхностной энергии наночастиц они изменяют кристаллографическую структуру и, таким образом, влияют на реакционную способность, включая электрические и оптические свойства полученных нанокомпозитов. Чтобы понять поведение системы в вязкоупругих потоках, очень важна реологическая характеристика полимерных нанокомпозитов, поскольку она дает общее представление о том, как добавление различных наполнителей влияет на соотношение структурно-свойство. Добавление нанонаполнителей обычно приводило к резкому снижению значений вязкости чистого полимера из-за равномерного диспергирования наночастиц в полимерной матрице, что снижает тенденцию к неконтролируемой флокуляции. При низкой загрузке наполнителей композитные системы с полимерным наполнителем обычно ведут себя как ньютоновская жидкость; при более высокой нагрузке наблюдается тенденция перехода от ньютоновского к неニュтоновскому поведению.

Магеррамов и др. исследовали структурные и диэлектрические свойства изотактических полимерных нанокомпозитов на основе наночастиц полипропилена и оксида железа. Исследования СЭМ выявили гомогенное распределение этих наночастиц оксида железа в полимерной матрице при различных процентах загрузки наночастиц оксида железа. С помощью СЭМ было установлено, что наночастицы оксида железа находятся в диапазоне от

15-18 нм для 5 % -ной загрузки оксида железа и от 16 до 20 нм для 7 % -ной загрузки. Супрамолекулярная структура полимера также изменяется с увеличением концентрации наночастиц оксида железа и образует упорядоченную структуру. Диэлектрическая проницаемость, измеренная импедансным пектрометром, показала, что диэлектрическая проницаемость была увеличена относительно концентрации наночастиц; диэлектрическая проницаемость не изменяется с увеличением частоты и изменяется с увеличением температуры. Ионная проводимость напрямую связана с температурой; до 45 °C наблюдается снижение электропроводности, и он начинает увеличиваться с 85 °C из-за разрушения кристаллической фазы полимера, следовательно, расстояние между наночастицами увеличивается.

Флуоресцентные эпоксидные нанокомпозиты, усиленные наночастицами оксида цинка (ZnO), функционализированными полидопамином (ZnO), обсуждались Лиан и др., где результаты показывают, что функционализированные ПДА наночастицы ZnO были равномерно распределены в эпоксидной матрице. Результаты значений прочности на растяжение показали, что по сравнению с чистой эпоксидной смолой (83,8 МПа), а также эпоксидной смолой, нагруженной наночастицами ZnO (91,5 МПа), повышенная прочность на растяжение эпоксидных нанокомпозитов, заполненных функционализированными ПДА наночастицами ZnO (до 106,7 МПа) был получен. Результаты T_g показывают, что по сравнению с чистыми эпоксидными смолами (118 °C) T_g эпоксидных нанокомпозитов, заполненных функционализированными ПДА наночастицами ZnO , сместился к более высокой температуре (127-132 °C).

Многослойные УНТ, термически восстановленный оксид графита (TrGO) и сферические металлические наночастицы (CuO) на основе этилен-1-бутиловых термопластичных эластомерных сополимеров были получены методом смещивания в расплаве. Было изучено влияние наноматериалов на модуль упругости чистых эластомерных полимеров, где было достигнуто

увеличение модуля упругости более жесткой матрицы в 3-4 раза по сравнению с исходной матрицей; однако наночастицы TrGO дали еще большие улучшения с нанокомпозитами на основе более мягкой матрицы, достигающей значений, в семь раз превышающих модуль исходного образца при концентрациях менее 10 масс. %. В противном случае сферические наночастицы оксида металла оказали выдающееся улучшение модуля упругости (около 60 %) при концентрациях всего 2 масс. %.

1.3 Упрочнение композитов наноматериалами

Армированные волокном полимерные композиты широко используются в качестве высокоэффективных конструкционных материалов для различных применений в самолетах, наземных транспортных средствах, спортивных товарах и так далее. Основными преимуществами этих композитов являются высокая удельная прочность и жесткость, а также отличная коррозионная стойкость и устойчивость к усталости [1,2]. Ламинированные полимерные композиты, армированные непрерывными микроволокнами (например, углеродные волокна и стекловолокно), обычно демонстрируют превосходные свойства в плоскости, тогда как свойства вне плоскости (например, прочность на межслойный сдвиг и ударная вязкость) преобладают в матричном материале и относительно бедные. Однако существует значительный потенциал для повышения неплоских свойств путем диспергирования наноразмерных материалов в качестве второй упрочняющей фазы матричного полимера [3-7]. Среди этих наноразмерных наполнителей были исследованы графитовые нановолокна, углеродные нановолокна / нанотрубки, расслоенные графитовые нано-тромбоциты, органоглина и кремнеземные наночастицы, чтобы усилить / укрепить богатые матрицами межслойные области в слоистых полимерных композитах [5,7-12].

Термореактивные полимеры (например, эпоксид, сложный виниловый эфир, фенол и полииimid) в основном используются для производства

композитов [13-16], термопластичные матричные композиты обладают рядом преимуществ по сравнению с термореактивными матричными композитами, такими как способность к термоформованию, способность к переработке, ударная вязкость и превосходные ударопрочность [17-19]. Однако высокая вязкость расплава термопластичных полимеров препятствует их пропитке в волокнистую арматуру, что приводит к трудностям при обработке и плохому смачиванию волокна; и эти проблемы ограничивают использование термопластов в качестве матричных смол в высокопроизводительных применениях. Проблемы пропитки смолой и смачивания волокон становятся более серьезными, когда необходимо нанести нановолоконные сборки, поскольку малый размер пор и большая площадь поверхности волокон этих материалов обеспечивают дополнительное сопротивление. Одной из стратегий достижения благоприятной вязкости для пропитки термопластов является использование термопластичных предшественников (то есть мономеров или олигомеров с низкой вязкостью) на стадии пропитки, которые затем полимеризуются *in-situ* с образованием конечных термопластичных матриц [17-22]. К числу термопластичных предшественников, представляющих интерес, относятся макроциклические полиэфирные олигомеры, такие как циклический бутилентерефталат (СВТ), который обладает низкой вязкостью расплава 0,017 Па·с (сравнимой с водой) и способностью быстро полимеризоваться без низкомолекулярных побочных продуктов. [17,18,22].

Чередование электроопрядных матов из нановолокон между обычными тканями из микроволокна может существенно улучшить плоскостные свойства, когда в качестве матричной смолы используется термореактивная эпоксидная смола [23,24]. Однако свойства аналогичных многомасштабных композитов с использованием термопластичных матриц еще не исследованы из-за трудностей в адекватной пропитке этих плотных многомасштабных волокнистых материалов расплавленными термопластичными полимерами. В настоящем исследовании мы используем преимущества низкой вязкости СВТ для изготовления полимеризованных на месте многомасштабных

термопластичных композитов и оцениваем их механические свойства по сравнению с аналогичными термопластичными композитами на основе СВТ, которые не содержат наноразмерного армирования. На основании результатов эксперимента обсуждаются возможные механизмы усиления.

За последнее десятилетие инженерные трехмерные (3D) структуры углеродных нанотрубок (УНТ) являются одним из наиболее перспективных функциональных материалов. Ультраструктура 3D CNT в макроструктуре пористой губки или аэрогеля демонстрирует интересные свойства, включая гиперэластичность, сверхлегкий вес, превосходную электропроводность и супергидрофобность [1-6]. Уникальные свойства 3D-УНТ-материалов также включают увеличение количества активного материала на проектируемую площадь, изотропную и гомогенную структуру [3,5]. С контролируемыми ультра- и макроструктурами трехмерные сборки на основе УНТ могут использоваться для различных применений: от экологически чистого многоразового сорбента до аэрокосмических структур в качестве поглощающих энергию материалов [7,8]. Недавно ковалентно связанные трехмерные иерархические губки УНТ были успешно изготовлены методом химического осаждения из паровой фазы [2,8]. Вводя ковалентные соединения между УНТ, можно достичь передовой химии функционализации УНТ и превосходных механических свойств [8,9]. Наши недавние исследования показали, что трехмерные губки УНТ с ковалентными контактами демонстрируют контролируемые вязкоупругие свойства и превосходное пластическое поведение по сравнению со своим первичным аналогом [10].

Обычные 1D или 2D УНТ имеют модуль упругости при растяжении до 1 ТПа [16], что позволяет их широко исследовать в качестве материала-наполнителя в нанокомпозитах, нацеленных на идеальную механическую прочность [17,19]. При однородном распределении УНТ по всему полимеру геометрическая организация полимерной матрицы представляет собой ключевой фактор, который контролирует передачу напряжения от УНТ к полимерной матрице [20]. Было обнаружено, что композиты, армированные

вертикально выровненными УНТ, могут на порядок увеличить модуль растяжения основных материалов, а также улучшить демпфирующую способность [18]. Тем не менее, вертикально выровненные массивы УНТ имеют нестабильные сжимающие реакции из-за локального выпучивания выровненных УНТ [19]. По сравнению с вертикально выровненным массивом 3D CNT, губчатый материал 3D CNT может улучшить механическую надежность во всех направлениях, повышая локальное сопротивление деформации с помощью однородно ориентированных CNT. Кроме того, губка 3D CNT намного легче, плотность которой составляет всего 17 % от вертикально выровненных массивов CNT [10,18]. Таким образом, губки 3D CNT могут быть превосходным наполнителем для композитов благодаря своим изотропным и сверхлегким свойствам [4,6,10]. По сравнению с электронными / магнитными свойствами трехмерных губок УНТ [21,22], трехмерные губки УНТ в качестве нанонаполнителей в композитах и полученные механические свойства практически не исследованы. Кроме того, были успешно изготовлены ковалентно связанные трехмерные иерархические губки УНТ [23,24], в которых УНТ могут функционировать как «строительные блоки» и «свариваться» вместе с молекулярными соединениями. Мы обнаружили, что борондопированные и легированные азотом трехмерные губки УНТ имеют резко отличающиеся вязкоупругие и пластические механические свойства с нелегированными губками УНТ [10], например, локтеподобные соединения в борондопированных УНТ играют критическую роль в модуле сжатия губок. Следовательно, корреляция между геометрической морфологией губок УНТ и механическими свойствами нанокомпозитов должна быть изучена, чтобы получить глубокое понимание механического поведения этих материалов в различных технических приложениях.

1.4 Применение композитов

Во многих областях применения, таких как аэрокосмическая промышленность, автомобилестроение и медицина, использование композитных материалов на основе полимеров привлекает все большее внимание благодаря их повышенной жесткости и соотношениям прочности и массы композитов [11,14]. Выдающиеся механические свойства композитов являются результатом переноса нагрузки от полимерной матрицы к наполнителям, которые обладают более высокой жесткостью и прочностью на разрыв [15].

Широкое применение минералонаполненного полиэтилена (МП) в строительстве, например, для алюминиевых композитных панелей и стальных композитных панелей для облицовки навесных вентилируемых фасадов зданий любой сложности.

Алюминиевые и стальные композитные панели на сегодняшний день являются одним из самых популярных материалов для облицовки навесных вентилируемых фасадов любой сложности и зданий повышенной этажности.

Рост популярности алюминиевых и стальных композитных панелей (АКП) как одного из самых технологичных и эстетичных материалов породил и большое предложение различной стоимости и качества. В России около 30 компаний предлагают такие материалы. При этом до момента установки панели зачастую имеют схожий внешний вид, но обладают различными эксплуатационными характеристиками, а главное, допусками по пожарной безопасности.

Производство алюминиевых и стальных композитных панелей применяет экструзионную технологию для выпуска огнестойких панелей для фасадов зданий. Панели, предназначенные для использования в облицовке современных зданий, должны иметь в составе сердечника минеральных добавок минимум 65 % и полимера – 35 %, поэтому предприятие имеет высокотехнологичную линию, позволяющую стабильно производить панели с

высокоминералонаполненным полимером, в котором соблюдены следующие пропорции: не менее 65 % – минеральный наполнитель, 30 % – связующий полимер и 5 % – термополимерный клей.

1.5 Оксид алюминия и его свойства

Оксид алюминия – одно из самых распространенных и востребованных веществ на планете. Из природного сырья с его содержанием добывают металлический алюминий. Он применяется для производства огнеупорных, абразивных материалов, лазеров, синтетических драгоценных камней. Самое главное – он незаменим в качестве катализатора и носителя катализатора для ряда ключевых промышленных процессов.

Оксид алюминия – бинарное соединение алюминия и кислорода. В природе распространен как основная составляющая часть глинозема, нестехиометрической смеси оксидов алюминия, калия, натрия, магния и т. д. Глинозем состоит до 98 % из α – и γ – модификаций оксида алюминия и представляет собой белый кристаллический порошок.

Выделяют несколько основных разновидностей оксида алюминия. Безводный оксид алюминия имеет несколько модификаций кристаллической формы, различающихся характеристиками и сферами применения. Установлены α -, β - и γ - модификации глинозема, причем α - и γ - Al_2O_3 представляют собой чистый оксид алюминия, а β - Al_2O_3 - группа алюминатов с высоким содержанием окиси алюминия.

α -оксид алюминия или корунд представляет собой минерал в виде крупных прозрачных кристаллов, тригональной сингонии. В зависимости от вида примесей различают красный корунд - рубин и синий - сапфир. Кристаллы корунда являются рабочими телами лазеров, из рубинов изготавливают камни для точных механизмов.

γ -оксид алюминия имеет кубическую форму. В природе γ -форма не обнаружена, ее получают при термической обработке гидратов оксида

алюминия, бемита ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) и гидрагиллита ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$). При нагревании $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ переходит необратимо в α -форму. Используется как носитель катализаторов и осушитель в процессах химических и нефтехимических производств.

β -оксид алюминия имеет гексагональную кристаллическую решетку. Вещество, иногда описываемое как $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$, на самом деле не является чистым оксидом алюминия, а представляет собой ряд алюминатов щелочных и щелочноземельных металлов, отличающихся весьма высоким содержанием окиси алюминия, со следующими общими формулами: $\text{MeO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Me}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$, где MeO - это оксиды кальция, бария, стронция и т. д., а Me_2O - оксиды натрия, калия, лития и других щелочных металлов.

Содержание щелочных и щелочноземельных оксидов может составлять до 8–10 %. При нагревании до 1600–1700 °C β -глинозем разлагается на $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ с выделением соответствующего оксида в газообразном состоянии. Присутствие β -глинозема в обожженном корундовом материале снижает механическую прочность и особенно его электрофизические свойства и поэтому является нежелательным. $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ используется как металлопроводящий твердый электролит.

Существует также аморфный алюминия оксид - алюмогель, образующийся при обезвоживании гелеобразного Al(OH)_3 и представляющий собой пористое, иногда прозрачное вещество.

1.6 Нановолокна оксида алюминия

Ниже представляется описание нового материала – нановолокон оксида алюминия (Nafen^{TM}) в настоящее время производятся на опытном предприятии в Эстонии. Хотя детали метода производства еще не стали всеобщим достоянием, известно, что эти волокна выращивают из алюминиевого расплава при наличии в нём несмачиваемого тугоплавкого компонента в твёрдой фазе. Скорость производства относительно высока (порядка единиц кг/ч). Волокна

получаются в высокоориентированной конфигурации и имеют чрезвычайно высокие аспектные соотношения (длины в диапазоне сантиметров при нанометровых диаметрах). Природа полученного продукта показана на рисунке 1.1. Условия производства могут быть адаптированы для получения волокон в диапазоне диаметров примерно от 5 до 20 нм. Диаметр волокна в данной партии является очень равномерным. Отдельные волокна представляют собой монокристаллы или цепочки монокристаллов, имеющие структуру γ -Al₂O₃.

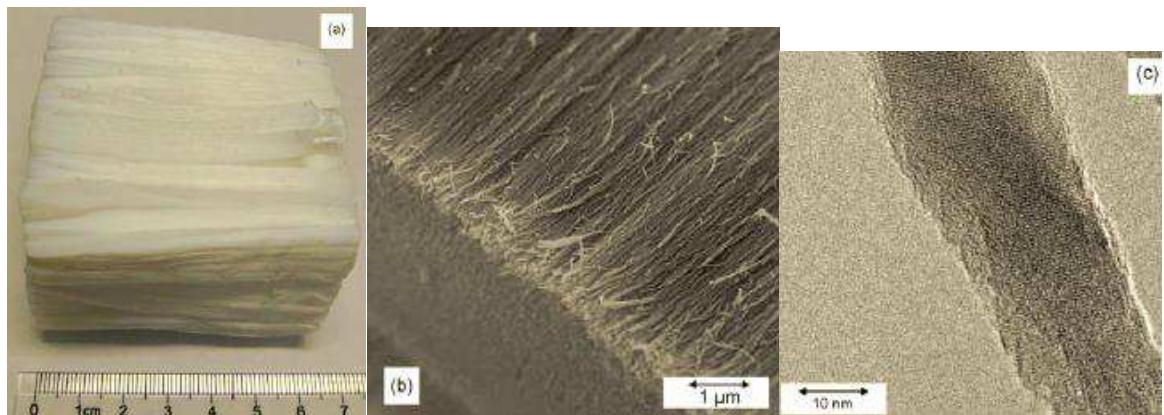


Рисунок 1.1 – Морфология материала Нафен

На сегодняшний день самым достоверным исследованием описывающим структуру Нафен является синхронный термический анализ, результаты которого представлены на рисунке 1.2, в диапазоне до 1200 °C. Ниже приводится описание пиков полученных на дериватографе:

1. Эндотермический пик на 87,2 °C однозначно указывает на потерю материалом воды имеющую в нормальных условиях физическую связь с твёрдотельной матрицей – в виде адсорбата или непрочного кристаллогидрата. Убыль массы составляет 3,47 % что указывает на наличие в образце 76,8 мкг воды.

2. Экзотермический пик на 454,9 °C указывает на химическую реакцию

$$2\text{AlOOH} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$$

3. Которая приводит к убыли 1,61 масс. % из образца в виде 34,39 мкг воды. Согласно пропорциям реакции такое количество воды может потерять 0,1146 мг, что означает, что 5,18 % материала находится в фазе AlOOH (бемит).

4. В сумме воды в химически и физически связном состоянии в НАО около 5,5-6 масс. %.

5. Эндотермический пик на 865,3 °C соответствует фазовому переходу $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \delta\text{-Al}_2\text{O}_3$

6. Эндотермический пик на 1074,1 °C соответствует фазовому переходу $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

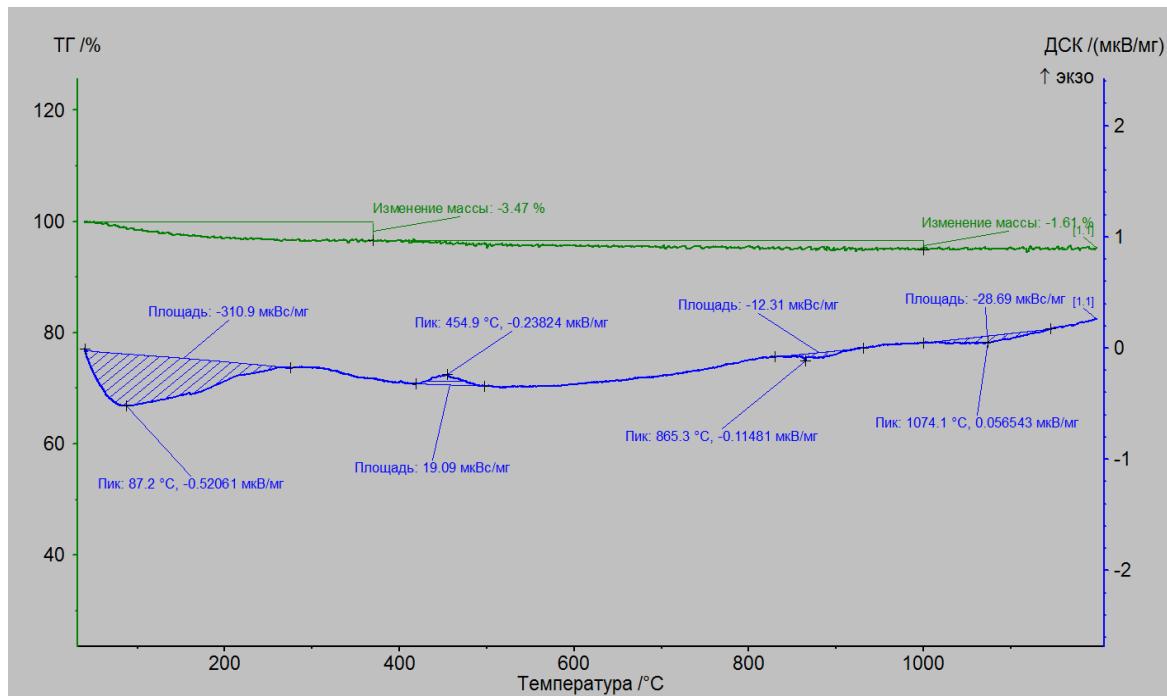
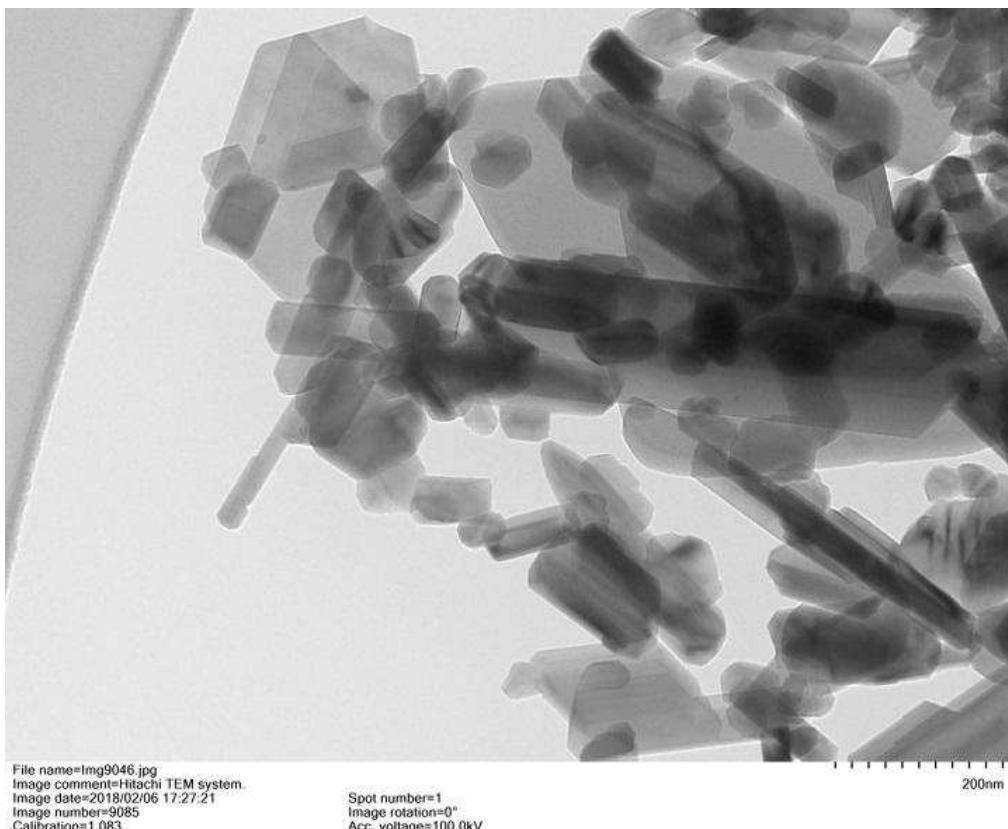
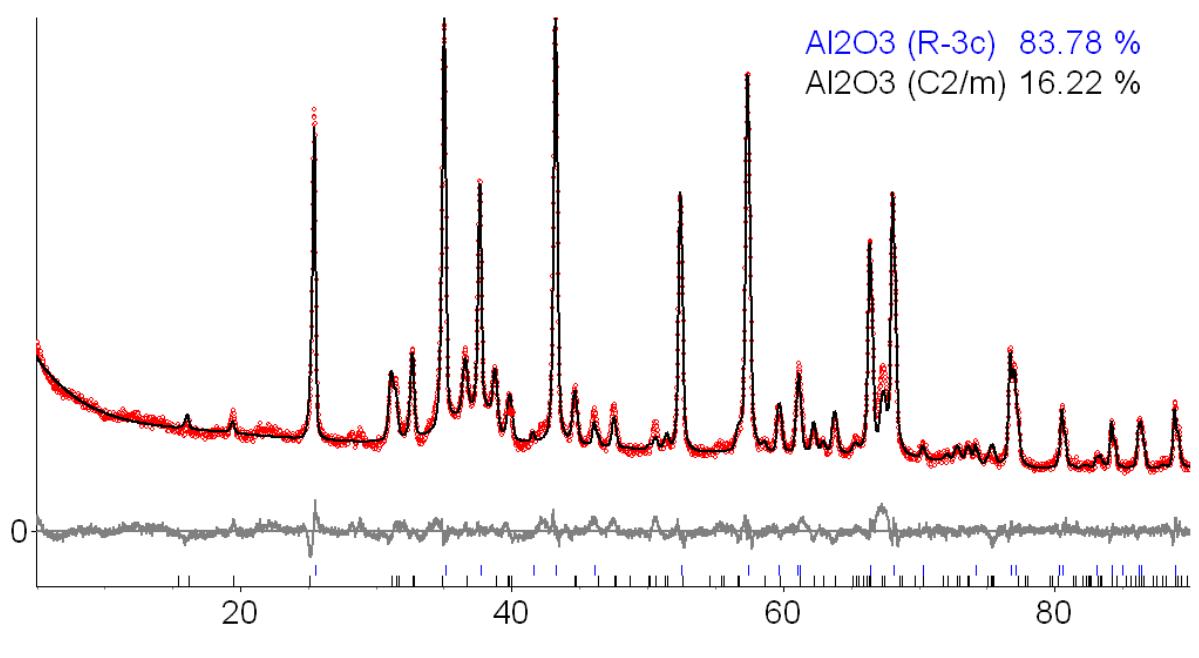


Рисунок 1.2 – Дериватограмма Нафен

Очевидно, финальный фазовый переход из тетрагональной сингонии в гексагональную должен полностью разрушать структуру Нафен, что мы и наблюдаем на рисунке 1.3.



a



б

a - ПЭМ-изображение; *б* - РС-спектр

Рисунок 1.3 – Нафен после отжига при 1400 °C

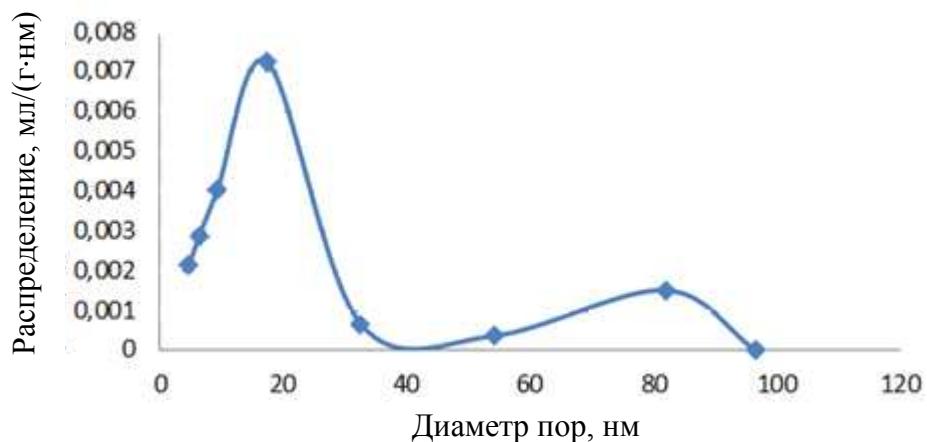


Рисунок 1.4 – Распределение пор по размерам в Нафен

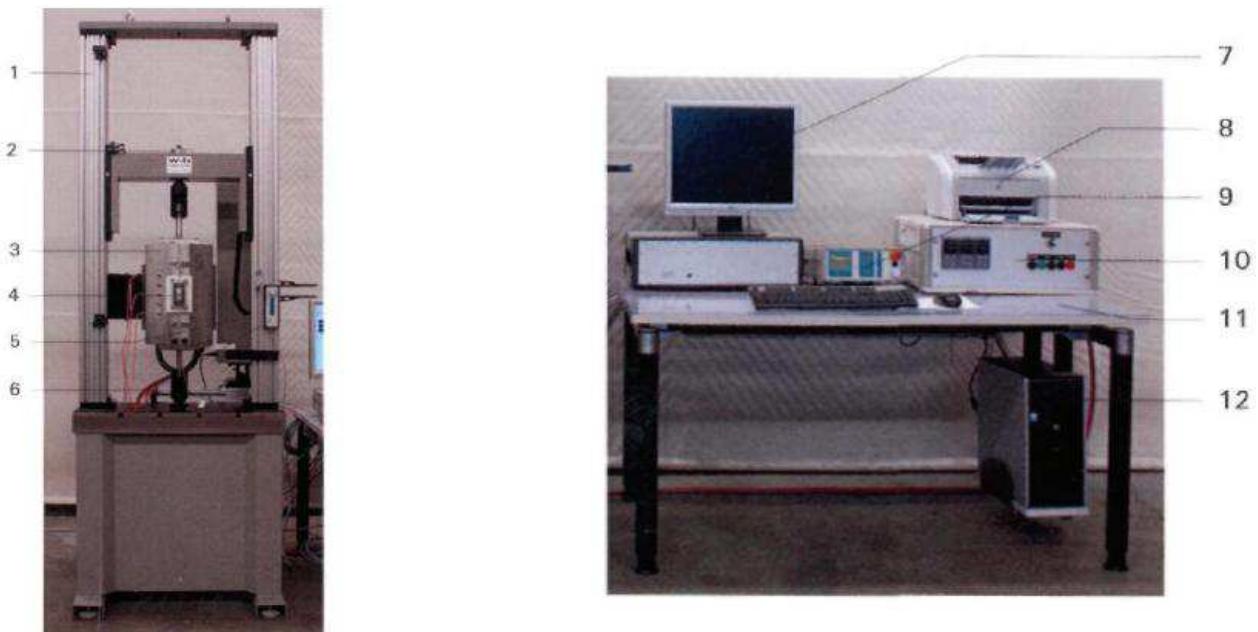
Важными данными, также являются текстурные характеристики Нафен, которые были получены методом сорбометрии азота. Удельная ёмкость по азоту составила 0,222 мл/г, а удельная поверхность 120 м²/г. Для распределения пор по размерам характерны два текстурных пика на рисунке 1.4 вблизи 20 и 80 нм, обусловленных различными группировками волокон Нафен.

2 Методическая часть

Исследование свойств и анализ морфологии образца будут проводиться на таких приборах как твердомер, универсальная разрывная машина и растровый электронный микроскоп, которые представлены ниже.

2.1 Универсальная машина LFM 20 kN

Универсальная машина LFM 20 kN на рисунках 2.1 и 2.2 оснащена программным обеспечением DION pro, позволяющим автоматически записывать диаграммы растяжения (сжатия и изгиба), определять все необходимые характеристики, производить статистическую обработку серии кривых [7,8].

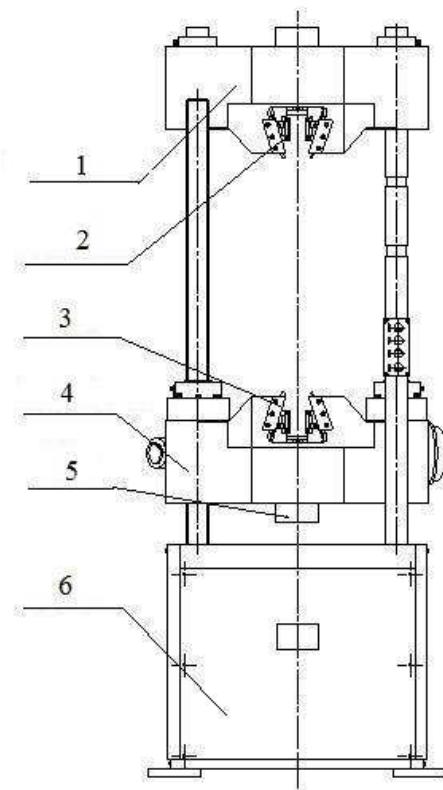


1 – разрывная машина; 2 – подъемный механизм; 3 – печь STE – 12H/700 o C; 4 – экстензометр EXN 30.6; 5 – автоматический экстензометр MFL 300; 6 – нижнее зажимное устройство; 7 – монитор; 8 – принтер; 9 – регулирующая система EDS 120; 10 – контрольное устройство; 11 – компьютерный стол; 12 – процессор

Рисунок 2.1 – Универсальная разрывная машина LFM 20 kN



Рисунок 2.2 – Универсальная разрывная машина LFM 20 kN



1 – верхнее подъемное устройство; 2 – верхнее зажимное устройство; 3 – нижнее зажимное устройство; 4 – нижнее подъемное устройство; 5 – валик; 6 – основной цилиндрический поршень

Рисунок 2.3 – Чертеж разрывной машины

Испытания на изгиб можно проводить на любой универсальной машине, используемой для испытаний на растяжение. При испытании записывается диаграмма изгиба в координатах: нагрузка – стрела прогиба ($P - f$).

Программное обеспечение позволяет получать зависимости ($P - \Delta l$; $\sigma - \delta$) на экране монитора и производить расчет интересующих свойств быстро и с высокой точностью, а также выводить полученные результаты на принтер в виде протокола испытания [8]

2.2 Пробоподготовка образцов на разрыв

Для испытания на растяжение применяют образцы разных типов, в данной работе выбран плоский тип, изображенный на рисунке 2.4, толщиной в рабочей части 3,0 мм и более [5].

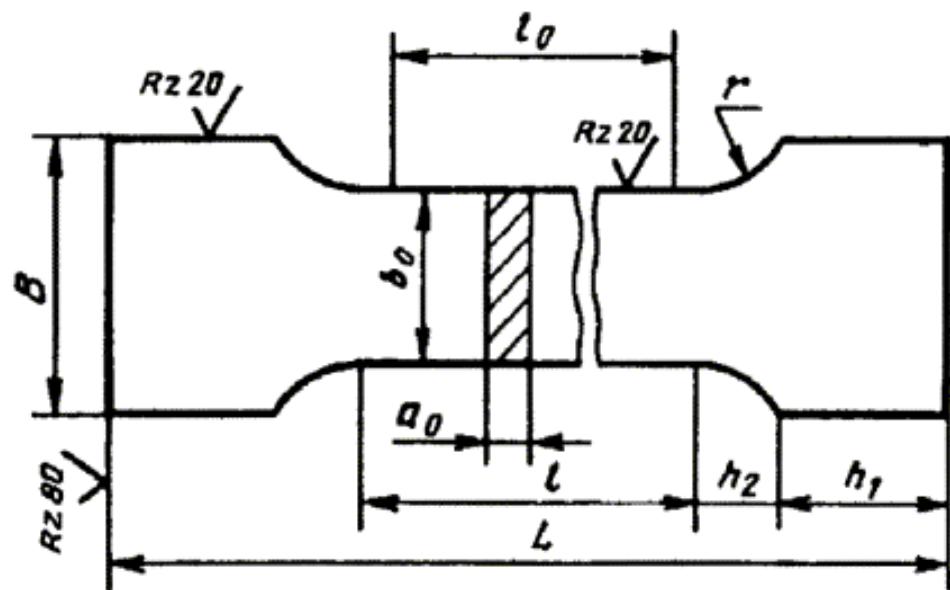
Размеры образцов приведены в таблице 2.1 из ГОСТа 1497–84.

Рабочая длина образцов l должна составлять: от $l_0 + 0,5d_0$ до $l_0 + 2d_0$ – для цилиндрических образцов; от $l_0 + 1,5F_0$ до $l_0 + 2,5F_0$ – для плоских образцов.

Начальная расчетная длина $l_0 = 5,65F_0$ или $l_0 = 11,3F_0$, предпочтительнее применение коротких образцов. F_0 – начальная площадь поперечного сечения в рабочей части.

Для литых образцов и образцов из хрупких материалов допускается $l_0 = 2,82F_0$ или $l_0 = 2,5d_0$, d_0 – начальный диаметр рабочей части.

Для исследования можно принять данные равные: $l_0 = 10$ мм, $b_0 = 3$ мм – для плоских образцов.



l – рабочая длина образцов, l_0 – начальная расчетная длина, b_0 – начальная ширина образца, a_0 – начальная толщина образца

Рисунок 2.4 – Пропорциональный плоский тип

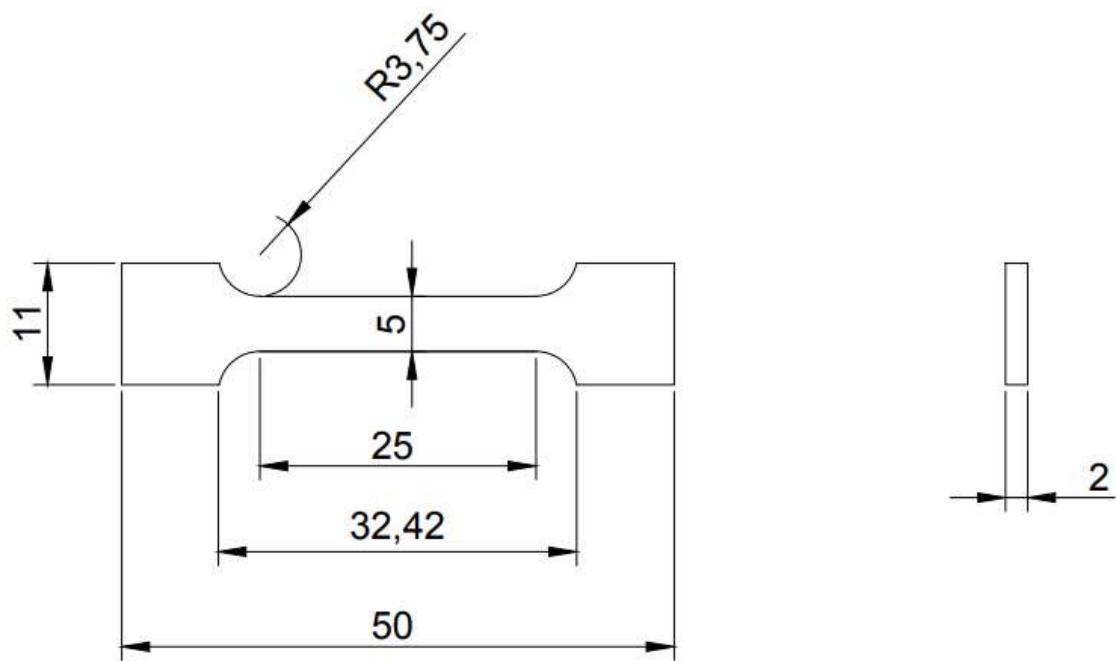


Рисунок 2.5 – Чертеж образца для испытания на растяжение

При исследовании образцов на растяжение, согласно ГОСТ 11262-2017, были приняты параметры, приведенные на рисунке 2.5.

Таблица 2.1 - Размеры образца плоского типа, ГОСТ 1497–84

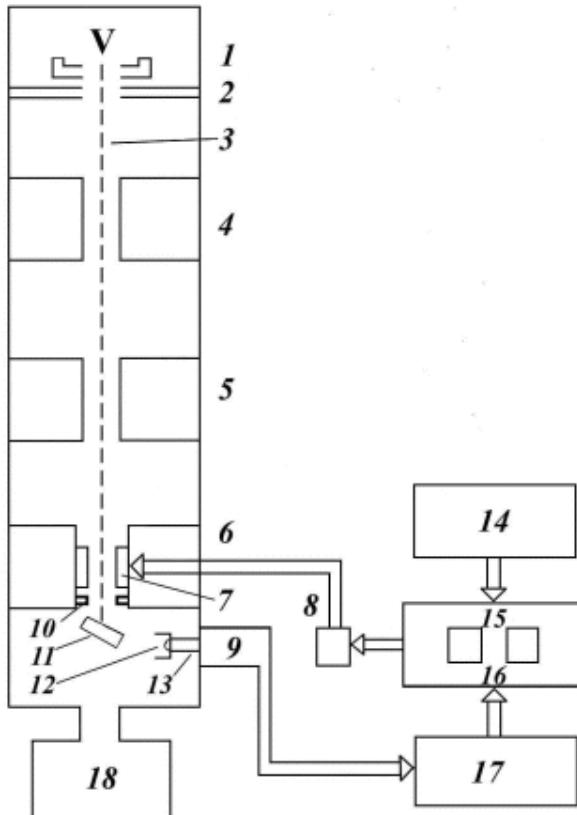
Номер образца	a_0	b_0	$l_0=5,65 \sqrt{F_0}$	$l_0=11,3 \sqrt{F_0}$	l	B	h_1	L
1	25	30	155	310	$l_0 + (1,5\dots2,5) \sqrt{F_0}$	40	100	$l + 2(h_1 + h_2)$
2	24	30	155	310		40	100	
3	23	30	150	300		40	90	
4	22	30	145	290		40	90	
5	21	30	140	280		40	80	
6	20	30	140	270		40	80	
7	19	30	135	270		40	80	
8	18	30	130	260		40	80	
9	17	30	125	250		40	80	
10	16	30	125	250		40	80	
11	15	30	120	240		40	70	
12	14	30	115	230		40	70	
13	13	30	110	220		40	70	
14	12	30	105	210		40	60	
15	11	30	105	210		40	60	
16	10	30	100	200		40	60	
17	9	30	90	180		40	50	
18	8	30	85	170		40	50	
19	7	30	70	140		40	50	
20	6	20	65	130		40	50	
21	5	20	60	120		40	50	
22	4	20	50	100		40	50	
23	3	20	45	90		30	40	

При растяжении образца автоматически записывается зависимость осевой растягивающей нагрузки Р (силы сопротивления образца деформации) от абсолютного удлинение Δl [5].

2.3 Растворный электронный микроскоп

Анализ морфологии полиэтилена проводился в электронном раствором микроскопе Zeiss SIGMA на рисунке 2.6. Микроскоп обладает эффективным увеличением проводящих образцов до 1 000 000 раз с разрешением до 1,3 нм. Система позволяет проведение работ с непроводящими непокрытыми образцами, включая влагосодержащие, в режимах низкого вакуума или локальной компенсации заряда. Микроскоп укомплектован детекторами: In-

lens, SE2, VP-SE, EsB. Энергодисперсионный спектрометр Oxford позволяет проводить элементный анализ наноструктур (диапазон детектирования – от Be до Ru, диапазон количественного анализа – от В до U). Устройство терmostатирования образца поддерживает диапазон -25...+50 °C и может быть использовано для лиофильной сушки образцов биологического происхождения.



1 – катод; 2 – анод; 3 – электронный луч; 4 – конденсорная линза I; 5 – конденсорная линза II; 6 – конечная конденсорная линза; 7 – отклоняющие катушки; 8 – блок регулировки увеличения; 9 – фотоумножитель; 10 – апертурная диафрагма; 11 – образец; 12 – сцинтиллятор; 13 – световод; 14 – отклоняющее устройство; 15 – устройство для наблюдения; 16 – съемка; 17 – усилитель сигнала; 18 – вакуумная система

Рисунок 2.6 – Схема растрового электронного микроскопа

Область применения — нанотехнологии, биология, биотехнология, стройматериалы, физика, химия. Используется в проведении исследований морфологии и химического состава образцов природного и искусственного происхождения (древесная и не древесная растительность, микрофлора, каталитические системы, биополимеры, нанопорошки, структурированные материалы).

2.4 Экструдер

Экструзия исключает из производственного цикла трудоемкую механическую обработку. Это быстрый и недорогой способ получения пленок, труб, профиля и других изделий, выпускаемых из полимерного сырья.

Процесс экструзии происходит при нагреве полимеров максимум до 250 С. Производство идет на скорости до 120 м/мин. Около 30 % всего объема полимеров перерабатывается по экструзионной технологии с помощью экструдера.

Экструзия включает следующие этапы:

- получение однородного расплава в экструдоре на рисунке 2.7;
- формование;
- охлаждение продукции;
- натяжение и намотка, нарезка.

Внутри толстостенного корпуса вращается шнек – металлический стержень с винтовой навивкой. Шнек перемещает гранулы по направлению к экструзионной головке. Корпус опоясывают секции хомутовых нагревателей, которые греют металл и плавят полимер, прижимаемый винтом к внутренней поверхности трубы. Горячую часть оборудования помещают в водоохлаждаемый кожух, и сверху утепляют термочехлом.

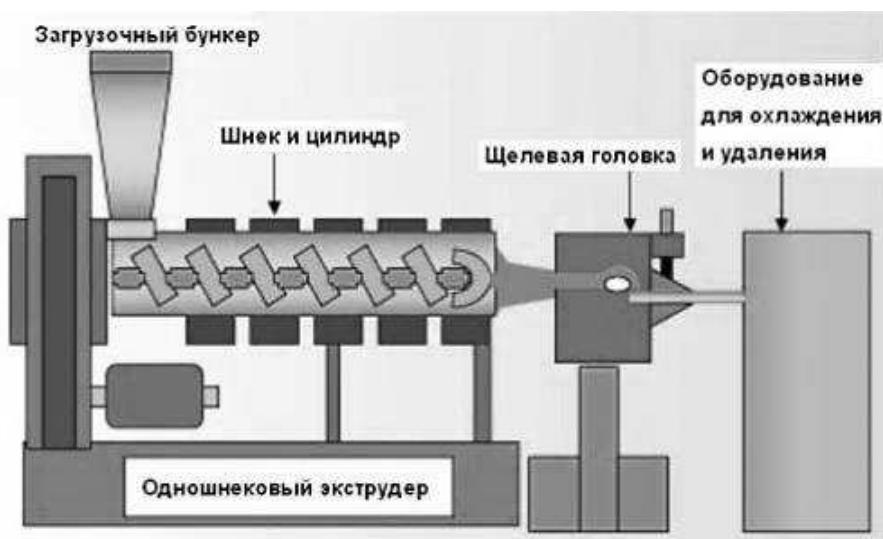


Рисунок 2.7 – Схема экструдера

2.5 Методика изготовления образцов

При изучении и оценке свойств материала был использован внутренний стандарт лаборатории, по которому осуществлялось производство образцов для испытаний с соблюдением следующих пунктов:

1. Подготовить 4 кг гранул материала из одной партии.
2. С помощью лабораторного экструдера получить референсные образцы. Для этого 2 кг чистых гранул пропустить через экструдер 5 раз при температуре 240 °С. После экструзии сформировать 10 пластин размерами 20x50x2 мм. Пластины следует упаковать и подписать как референсные.
3. Добавку Нафен в количестве 1 г поместить в тигель и ступкой измельчить материал.
4. Провести тщательное перемешивание 2 кг чистых гранул с измельчённой добавкой Нафен в количестве 1 г.
5. С помощью лабораторного экструдера получить целевые образцы с концентрацией 0,1 %. Для этого 4 кг чистых гранул пропустить через экструдер 5 раз при температуре 240 С. После экструзии сформировать 10 пластин размерами 20x50x2 мм. Пластины следует упаковать и подписать как композитные с концентрацией 0,1 %.

Полученные образцы с помощью экструдера, передаются дальше для исследования механических свойств.

2.6 Способы анализа экспериментальных данных

Истинное значение физической величины абсолютно точно определить нельзя. Измерение тел, предметов или любой физической величины всегда производится с той или иной степенью точности, т.е. с той или иной степенью приближения к истинному значению искомой величины. При измерении физических величин под действием самых разнообразных причин

возникают погрешности измерения. По характеру изменения различают систематические и случайные погрешности [10].

Систематической называют такую погрешность, которая остается постоянной или закономерно изменяется при повторных измерениях одной и той же величины. Такие погрешности появляются вследствие неисправности приборов, неточности метода исследования, каких-либо упущений экспериментатора, а также при использовании для вычислений неточных зависимостей (формул), констант и т.д.

Эти ошибки очень трудно контролировать, поскольку они связаны с конструкцией либо состоянием самого измерительного прибора или инструмента (например: неправильно отградуированный штангенциркуль, не установленная на нуль стрелка прибора), а также с влиянием на них незаметных, на первый взгляд, факторов (температуры, влажности, электрических и магнитных полей, вибрации, освещенности и т.п.). В этом случае всегда измеряемая величина (линейные размеры, ток, напряжение, сопротивление и т.п.) будет заниженной или завышенной по сравнению с истинной. Таким образом, из сказанного выше ясно, что для избежания таких ошибок необходимо тщательно готовить измерительные приборы, оборудование, установки, обеспечивать правильное хранение, а также исключить внешние факторы, влияющие на результат измерения [10].

Случайной называется погрешность, которая вызывается действием не поддающихся контролю многочисленных, независимых друг от друга факторов, изменяется от одного измерения к другому непредсказуемым образом и в равной степени может быть как положительной, так и отрицательной.

Случайная погрешность может быть оценена и частично снижена путём правильной обработки методами математической статистики, а также методами вероятности.

Для расчета случайной погрешности из выборки измерений экспериментальных данных x_1, x_2, x_3 высчитывается среднее значение $\langle x \rangle$ по формуле:

$$\langle x \rangle = \frac{x_1 + x_2 + x_3}{3}. \quad (2.1)$$

Учитывая отклонения каждого значения $\langle x \rangle$ - x_i измеряемой величины от среднего, среднеквадратичная погрешность Δx рассчитывается по формуле:

$$\Delta x = \frac{|\langle x \rangle - x_1| + |\langle x \rangle - x_2| + |\langle x \rangle - x_3|}{3}. \quad (2.2)$$

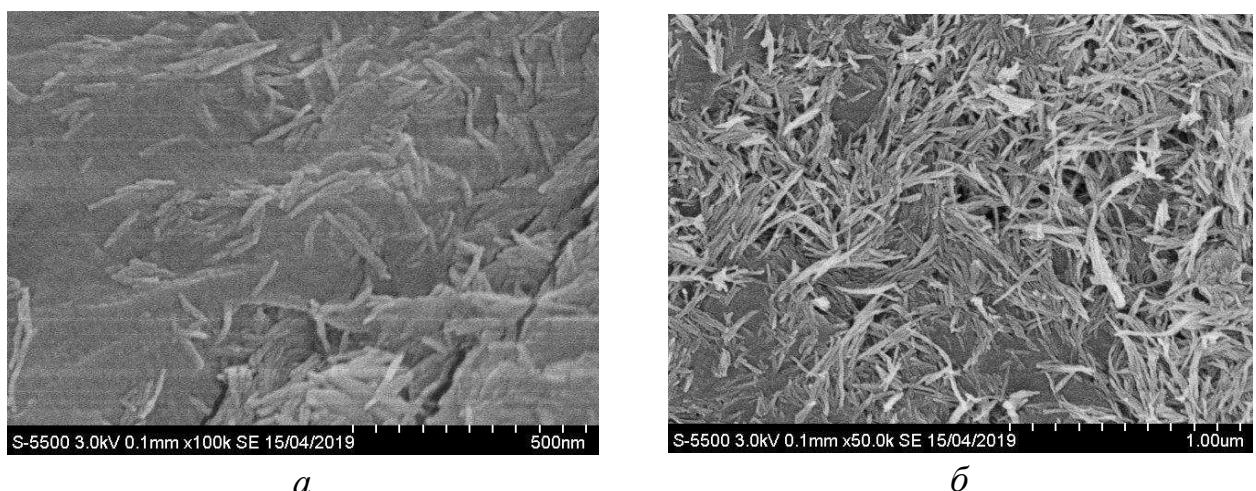
Окончательный результат измерения может быть записан в виде:

$$x = \langle x \rangle \pm \Delta x, \quad (2.3)$$

где x - искомая величина, которая лежит внутри интервала $\langle x \rangle \pm \Delta x$.

3 Экспериментальная часть

В исследовании рассматриваются минералонаполненные полиэтилены с добавлением нановолокон оксида алюминия. Нановолокна оксида алюминия (нафен) представляет собой материал кристаллического нановолокна нового поколения, обладающий сверхвысокой механической прочностью и стабильностью. С физико-химической точки зрения материал представляет собой нановолокна из оксида алюминия с односторонней диспергированной структурой и граненой поверхностью. Такие характеристики обеспечивают нафен широкий спектр возможностей для взаимодействия с различными полимерными матрицами, а также с керамическими и металлическими материалами.



a – концентрация добавки 0,1%; б – концентрация добавки 1%
Рисунок 3.1 – Электронная микроскопия порошкового полиэтилена с различными концентрациями добавок

На рисунке 3.1 представлен минералонаполненный полиэтилен с разными концентрациями нановолокон оксида алюминия. Для полиэтиленов характерна линейная структура, которая представляет собой длинные зигзагообразные или закрученные в спираль цепочки. Их макромолекулы характеризуются повторением вдоль цепи одной и той же структурной группы – звена. Между звеньями макромолекул и между атомами в звеньях имеет место ковалентный

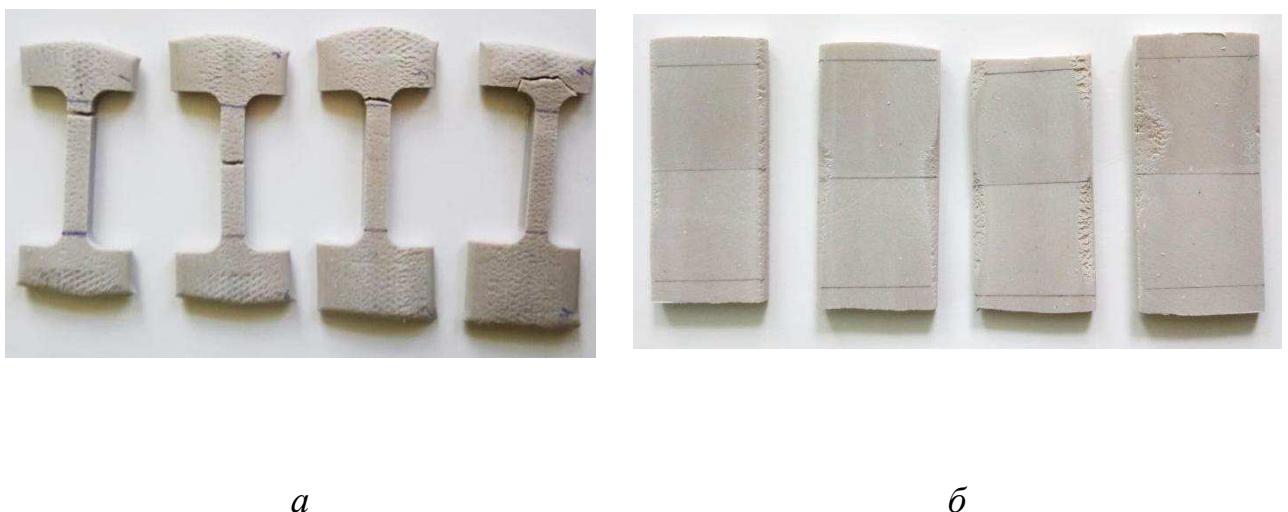
характер связи. Связь между макромолекулами осуществляется слабыми физическими силами (Ван-дер-Ваальса). Для макромолекул полимеров с линейной структурой характерна высокая гибкость. Гибкость – основное свойство полимерных цепей, приводящее к качественно новым свойствам: высокой пластичности и отсутствию хрупкости в твердом состоянии.

3.1 Механические свойства минералонаполненного полиэтилена

Широкое использование композитных материалов в современной технике связано с тем, что они обладают необходимым для современной техники комплексом механических свойств. Свойства изделий представляют собой показатели качества.

Для оценки механических свойств композитных материалов в связи с многообразием условий эксплуатации и обработки проводят различные испытания, в той или иной степени, имитирующие эти условия. Необходимо уметь правильно выбирать метод испытания для получения достоверных результатов механических свойств материала.

Исследования механических свойств минералонаполненного полиэтилена проводились испытаниями на растяжение и изгиб, согласно ГОСТ 11262-2017 и ГОСТ 4648-2014 [4-5], на рисунке 3.2 приведены заготовки после испытаний.



a – после испытания на растяжение; б – после испытания на изгиб

Рисунок 3.2 – Образцы после испытаний

3.1.1 Испытание на растяжение

Испытания на одноосное растяжение – наиболее широко используемый вид испытания для оценки механических свойств материалов. Одноосное растяжение сравнительно легко подвергается анализу, позволяет по результатам одного опыта определять сразу несколько важных механических характеристик материала, являющихся критерием его качества и необходимых для конструкторских расчетов.

Программное обеспечение позволяет получать зависимости ($P-\Delta l$; $\sigma-\delta$) на экране монитора и производить расчет интересующих свойств быстро и с высокой точностью, которые представлены ниже в таблицах 3.1 и 3.2 и рисунках 3.3 и 3.4.

Таблица 3.1 – Результаты испытания на растяжение с добавкой

Описание	Результат
Ширина × Толщина, мм	$4,92 \times 3,75$
Начальное сечение, мм^2	18,45
Е-модуль, Гпа	0,49
Предел текучести при 0,20%, МПа	5,49
Предел прочности, МПа	6,56

Удлинение при разрушении, %	0,11
Максимальная нагрузка, кН	0,12

Таблица 3.2 – Результаты испытания на растяжение без добавки

Описание	Результат
Ширина × Толщина, мм	4,91 × 3,71
Начальное сечение, мм^2	18,22
Е-модуль, ГПа	1,00
Предел текучести при 0,20%, МПа	2,30
Предел прочности, МПа	2,87
Удлинение при разрушении, %	0,36
Максимальная нагрузка, кН	0,05

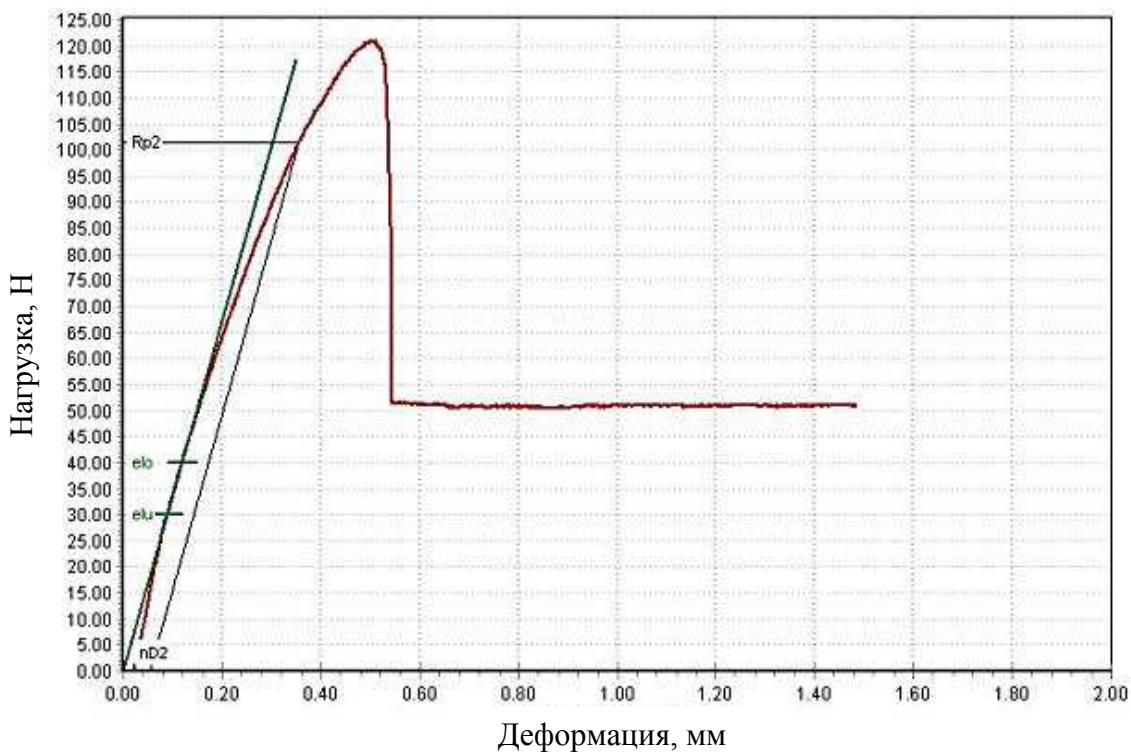


Рисунок 3.3 – График испытания на растяжение полиэтилена с добавлением нановолокон оксида алюминия

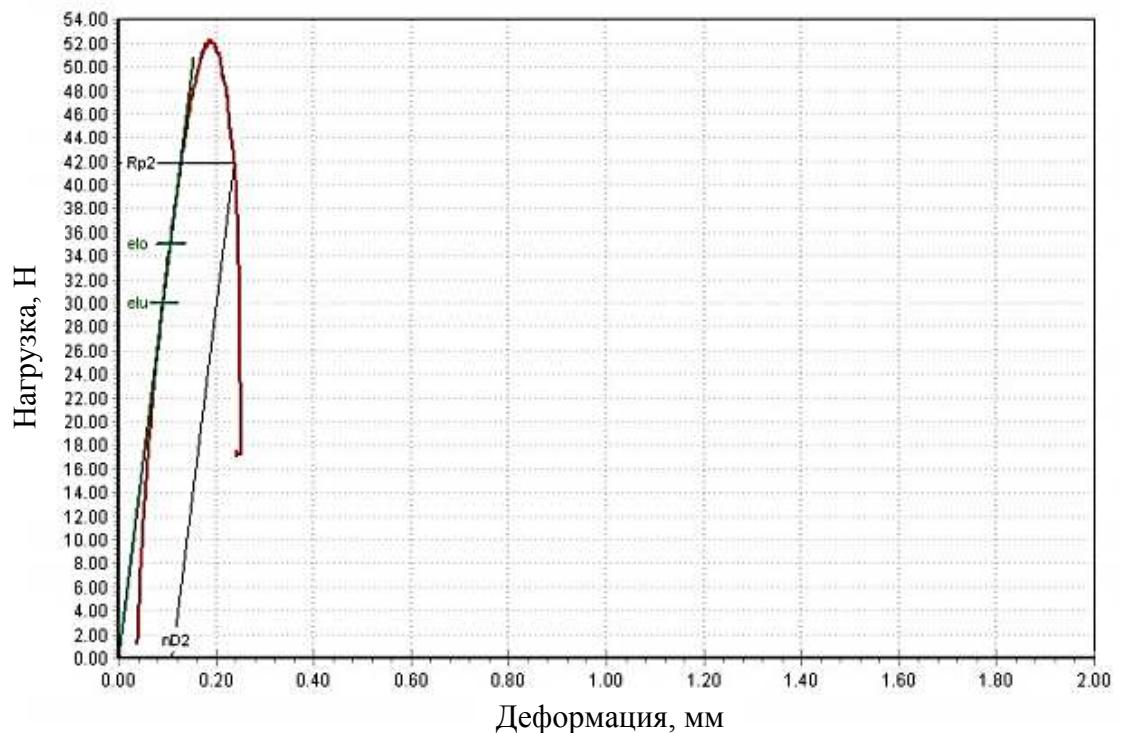


Рисунок 3.4 – График испытания на растяжение полиэтилена без добавки нановолокон оксида алюминия

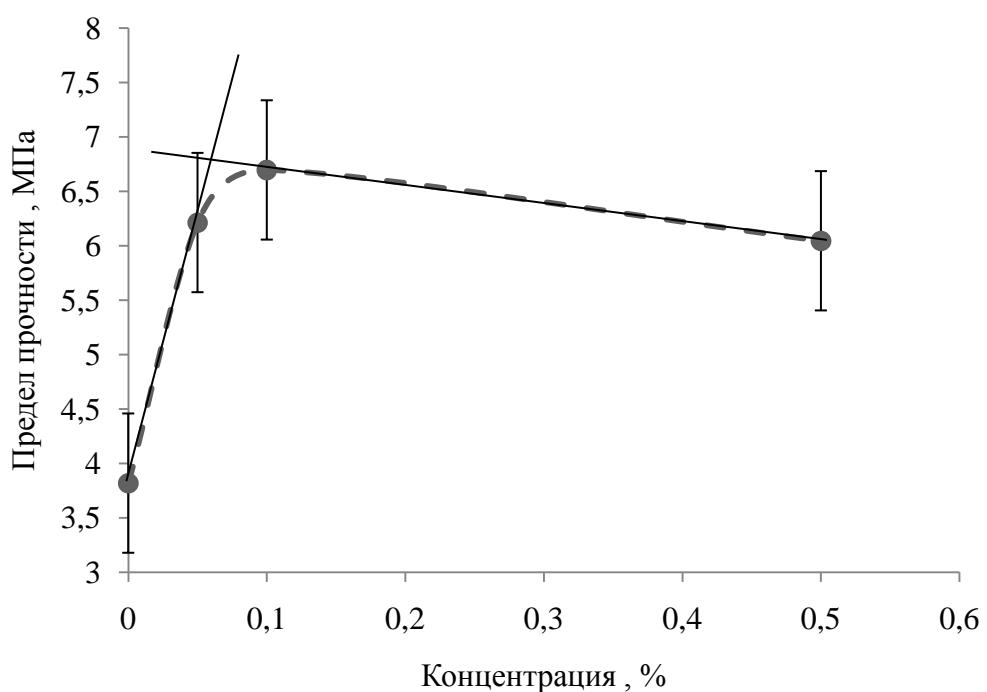


Рисунок 3.5 – График зависимость предела прочности от концентрации нановолокон оксида алюминия

Механизмы изменения прочности композита напрямую связаны с особенностью субструктурой формируемой минеральным наполнителем и нановолокнами оксида алюминия. При малых концентрациях нановолокна свободно распределяются в матрице полиэтилена, спорадически взаимодействуя с минеральным наполнителем, увеличивая поверхность его взаимодействия с матрицей полиэтилена. Последнее приводит к упрочнению связи минерального наполнителя и матрицы, что в свою очередь аддитивно увеличивает прочность на разрыв.

По результатам испытания на растяжение минералонаполненного полиэтилена построен график видно, что добавление нафена увеличивает предел прочности материала в 2 раза.

3.1.2 Испытание на изгиб

Испытания на изгиб более пригодны для жестких и хрупких пластмасс, имеющих малые прогибы при разрушении, и менее пригодны для мягких и вязко-эластичных пластмасс.

Исходя из графика можно определить максимальную нагрузку (P_b), изгибающее напряжение σ по формуле 3.1:

$$\sigma = \frac{3PL}{2bh^2}, \quad (3.1)$$

где P – прилагаемая нагрузка, Н; L - расстояние между опорами, мм; b - ширина образца, мм; h - толщина образца, мм.

Таблица 1.3 – Результаты испытания на изгиб

Образец	Максимальная нагрузка P_b , Н	Изгибающее напряжение σ , МПа
1	142,06	1,344
2	124,32	1,238
3	167,32	1,716
4	104,98	1,185

5	124,34	1,266
6	144,58	1,579

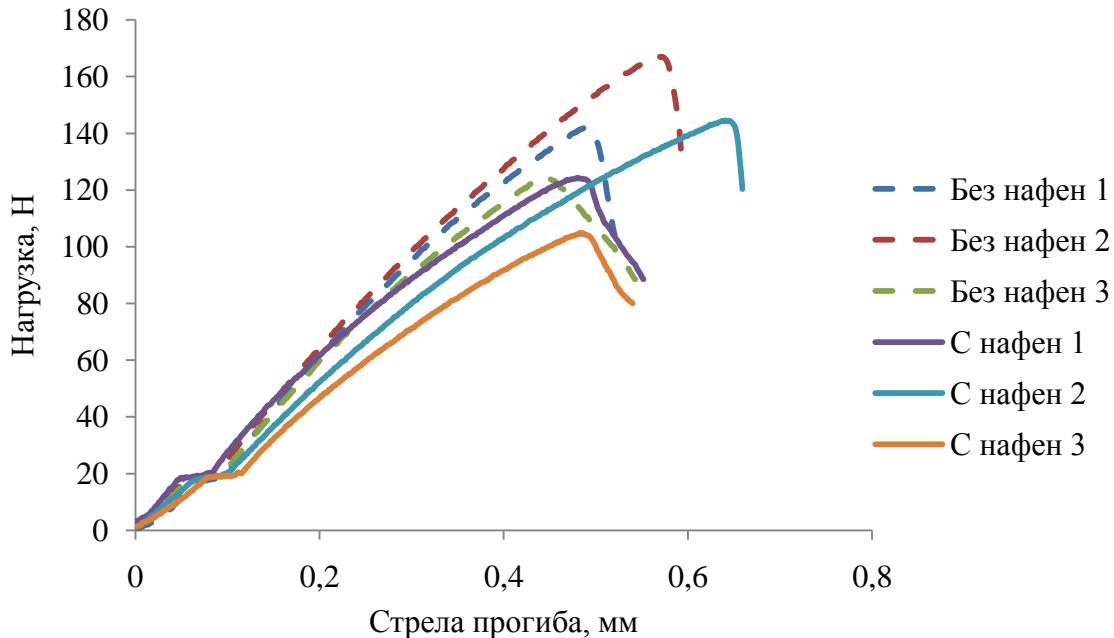


Рисунок 3.7 – Диаграмма изгиба

Таблица 3.4 – Результаты изгибающего напряжения при разной концентрации нановолокон оксида алюминия

Доля нановолокон, %	0	0,05	0,1	0,5
Изгибающее напряжение, МПа	0,558	0,495	0,564	0,520

По результатам испытаний на изгиб показан общий тренд к росту прочности, однако, в рамках модели механизмов упрочнения рекомендуется интерпретировать зависимость сначала падением прочности, затем ростом и последующим падением прочности.

3.2 Перколяция Нафена

Перколяцией называется формирование добавкой субструктурой внутри матрицы материала.

Порог перколяции (концентрация, начиная с которой перколяция наиболее вероятна) рассчитывается по формуле:

$$\varphi_c = \frac{M_{\text{доб}}}{\rho_{\text{доб}}} = \frac{0,48}{4\delta^2 N_{\text{cl}}^{3-D_f/D_f}} \quad (3.2)$$

где φ_c – это отношение массы добавки к плотности материала добавки, ассоциируемых с порогом перколяции, δ – аспектное соотношение, N_{cl} – число нановолокон в исследуемом объёме композита, а D_f – фрактальная размерность частицы-добавки.

В случае углеродных нанотрубок которые могут сплетаться в глобулы – их фрактальная размерность может быть разной. В случае Нафен волокон она равна единице, т.к. нановолокна оксида алюминия не сплетаются в клубки.

В таком случае систему можно упростить до рисунка 3.8, где расстояние между центрами нановолокон равно s , а их длина и диаметр – 1 и d соответственно. Положение волокна внутри сферы равновероятна.



Рисунок 3.8 – Доперколяционная субструктура Нафен

Когда сферы вращения нановолокон вокруг их середины пересекаются, как на рисунке 3.9 – вероятность перколяции увеличивается.



Рисунок 3.9 – Перколяционная субструктура Нафен

Вероятность формирования перколяционной субструктуры вычисляется по формуле:

$$P = 2 \cdot \left(\frac{1}{2} - \frac{s}{2r} \right) \quad (3.3)$$

Тогда концентрация вычисляется по формуле:

$$C = \frac{2}{3} \rho_{\text{Naf}} \delta^{-2} \frac{1}{1-P}$$

При $P=0.5$ и $\delta = 100$ порог перколяции Нафен будет равен 2,13 мг/мл. Например, для полиэтилена это соответствует 0.22% по массе, что согласуется с публикациями. В каждом композите следует вычислять массовую долю порога перколяции, для этого, концентрацию следует делить на плотность матрицы.

Механизмы изменения прочности композита напрямую связаны с особенностью субструктурой формируемой минеральным наполнителем и нановолокнами оксида алюминия. При малых концентрациях нановолокна свободно распределяются в матрице полиэтилена, спорадически взаимодействуя с минеральным наполнителем, увеличивая поверхность его взаимодействия с матрицей полиэтилена. Последнее приводит к упрочнению связи минерального наполнителя и матрицы, что в свою очередь аддитивно увеличивает прочность на разрыв. Однако наличие свободных нановолокон приводит к тому, что они являются центрами зарождения трещин при нагрузках на изгиб, что приводит к падению прочности при добавлении нановолокон оксида алюминия.

Как только нановолокна формируют с минеральным наполнителем единую субструктуру в матрице полиэтилена, мы получаем прирост прочности из-за того что нагрузка при испытаниях распределяется через эту субструктуру. Это приводит и к росту прочности на изгиб и росту прочности на растяжение. Однако дальнейшее увеличение доли нановолокон оксида алюминия приводит к формированию конкрементов нановолокон и минерального наполнителя, которые искажают субструктуру и являются центрами формирования крупных трещин и разрывов в матрице полиэтилена.

На основе данных испытания на изгиб результаты показали, что добавление оксида алюминия в минералонаполненный полиэтилен приводит к незначительной убыли прочности.

4 Охрана труда и окружающей среды

Изучение и решение проблем, связанных с обеспечением здоровых и безопасных условий, в которых протекает труд человека - одна из наиболее важных задач в разработке новых технологий и систем производства. Изучение и выявление возможных причин производственных несчастных случаев, профессиональных заболеваний, аварий, взрывов, пожаров, и разработка мероприятий и требований, направленных на устранение этих причин позволяют создать безопасные и благоприятные условия для труда человека. Комфортные и безопасные условия труда - один из основных факторов, влияющих на производительность и безопасность труда, здоровье работников.

Охрана труда – это система законодательных актов и соответствующих им социально – экономических, технических, гигиенических и организационных мероприятий, обеспечивающих безопасность, сохранение здоровья и работоспособности человека в процессе труда. Охрана труда состоит из техники безопасности, производственной санитарии, пожарной и взрывной безопасности, из законодательства по охране труда. Техника безопасности – это система организационных мероприятий и технических средств, предотвращающих воздействие на работающих опасных производственных факторов – таких факторов, которые в определённых условиях могут привести к резкому внезапному ухудшению здоровья или к смертельному исходу (характерна внезапность воздействия). Процесс выполнения исследовательской работы, как правило, связан с возникновением ряда факторов, которые в определенных условиях могут привести к резкому ухудшению здоровья, что может привести к длительной потере трудоспособности или смертельному исходу. К таким факторам можно отнести: работу с вредными веществами, воздействие высоких температур, тепловое излучение, вероятность повреждения электрическим током при работе с электроприборами.

Выполнение требований охраны труда и техники безопасности является важнейшим фактором при проведении научно-исследовательских работ. Для предотвращения нарушений охраны труда и техники безопасности необходимо проанализировать условия проведения научно – исследовательской работы.

Требования безопасности:

1. Производство полиэтилена должно осуществляться по ГОСТ 12.3.030 с соблюдением:

- требований к производственному оборудованию по ГОСТ 12.2.003 и ГОСТ 12.2.061;
- ограждительные устройства и предохранительные приспособления по ГОСТ 12.2.062;
- санитарно-гигиенических требований к воздуху рабочей зоны по ГОСТ 12.1.005;
- правил допустимых выбросов вредных веществ в атмосферу промышленными предприятиями по ГОСТ 17.2.3.02;
- правил защиты от статического электричества (оборудование должно быть заземлено), относительная влажность в рабочих помещениях должна соответствовать ГОСТ 12.1.005.
- правил пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004;

Работающие должны быть обеспечены средствами индивидуальной защиты, отвечающими требованиям ГОСТ 12.4.011.

2. Образующиеся при производстве полиэтилена твердые отходы подлежат переработке, являются нетоксичными и не требуют обезвреживания.

3. Минералонаполненный полиэтилен, произведенная по настоящим техническим условиям, в диапазоне температур до 240°C не выделяет в окружающую среду токсических веществ и не оказывает вредного влияния на организм человека. Работа с полиэстеровой лентой не требует дополнительных средств защиты при нормальных условиях эксплуатации.

4. При температуре выше 240 °С начинается термическая деструкция материала, которая сопровождается выделением следующих веществ: окиси углерода, ацетальдегида, терефталевой кислоты. Предельно-допустимые концентрации (ПДК) в воздухе рабочей зоны и класс опасности веществ диструкции приведены в таблице 3 согласно ГН 2.2.5.1313. (Измененная редакция, Изм. № 1)

Таблица 4.1 – Предельно-допустимые концентрации

Наименование веществ, выделяющихся при деструкции	ПДК, мг/м ³	Класс опасности
Окись углерода	20,0	4
Ацетальдегид	5,0	3
Терефталевая кислота	0,1	1

Контроль за содержанием вредных веществ в воздухе рабочей зоны осуществляют согласно ГОСТ 12.1.005.

5. Полиэтилен является горючим материалом средней воспламеняемости. Температура воспламенения 390°С. Материал ленты горит с образованием расплава и газообразных веществ (окись углерода, ацетальдегид, терефталевая кислота).

6. Температурный диапазон применения полиэтилена от минус 30°С до плюс 45°С. Сварка ленты должна происходить при температурах не ниже +5°С, если иное не указано производителем инструмента или упаковочного оборудования.

Микроклимат

При выполнении исследовательской работы большое значение имеет микроклимат и освещённость.

В понятие «метеорологические условия воздушной среды» рабочих помещений входят: температура, относительная влажность, скорость движения воздуха.

Нормы производственного микроклимата установлены системой стандартов безопасности труда ГОСТ 12.1.005-01 «Общие санитарно-

гигиенические требования к воздуху рабочей зоны». Они едины для всех производств и всех климатических зон с некоторыми незначительными отступлениями. В этих нормах отдельно нормируется каждый компонент микроклимата в рабочей зоне производственного помещения: температура, относительная влажность, скорость воздуха в зависимости от способности организма человека к акклиматизации в разное время года, характер одежды, интенсивность производимой работы и характер тепловыделений в рабочем помещении.

Длительное воздействие на человека неблагоприятных метеорологических условий резко ухудшает самочувствие, снижает производительность труда и часто приводит к различным заболеваниям. Между организмом и внешней средой происходит непрерывный процесс теплового обмена. При этом независимо от температуры окружающей среды, температура тела человека сохраняется на уровне – 36,5 – 37 °С. Установлено, что пределы возможных температур, при которых организм человека сохраняет жизнеспособность, относительно невелики. Смерть наступает при повышении температуры тела до 43 °С и при падении ниже 25 °С.

Влажность воздуха оказывает значительное влияние на терморегуляцию организма человека. Повышенная влажность воздуха является неблагоприятным фактором не только в условиях жары, но и при пониженной температуре. Например, при температуре около 0 °С происходит резкое увеличение теплоотдачи организма, что приводит к его переохлаждению. При температуре более 30°С почти вся выделяемая теплота отдается в окружающую среду при испарении пота, чего в условиях повышенной влажности не происходит. Недостаточная влажность воздуха также может оказаться неблагоприятной для человека вследствие интенсивного испарения влаги со слизистых оболочек, их пересыхания и растрескивания с последующим загрязнением болезнестворными микроорганизмами. Поэтому при длительном пребывании людей в закрытых помещениях рекомендуется ограничиваться относительной влажностью в пределах 30 – 70 %.

Подвижность воздуха увеличивает теплоотдачу, так как увеличивается скорость испарения с поверхности кожи человека. Если температура воздуха выше температуры кожи человека, то ветер уже не охлаждает, а конвекционно нагревает организм.

Работы проводились как в холодный, так и в теплый период года, при этом категорию работ следует рассматривать как лёгкую.

Метеорологические условия и их сравнение с нормативными значениями приведены в таблице 4.2.

Освещение

Основной задачей производственного освещения является поддержание на рабочем месте освещённости, соответствующей характеру зрительной работы.

Лаборатория, в которой проводилась работа, имеет общую площадь 37,26 м². Естественное освещение осуществляется через боковое окно. Общая площадь окна 3,2 м². Высота помещения 3,2 м.

Номинальная освещённость в рабочем помещении зависит от характера выполняемых работ. Данную работу можно отнести к работе средней точности, так как наименьший размер объекта различия 0,5-1,0 мм, что соответствует IV разряду зрительной работы по СНиП 23-05-95. В связи с тем, что г. Красноярск расположен в II поясе светового климата, нормы освещённости при искусственном освещении составляют 200 лк, коэффициент естественного освещения $e_n = 1,5$, коэффициент светового климата $m_n = 0,9$.

Для оценки качества естественного освещения необходимо сравнить расчётное значение коэффициента естественной освещённости e_p с нормированным, который определяется с учётом характера зрительной работы, системы освещения, района расположения здания на территории России.

Нормированное значение КЕО определяется по формуле:

$$e_p = e_n \cdot m_n, \quad (4.1)$$

где n – номер группы обеспеченности естественным светом;

e_n – значение КЕО;

m_n – коэффициент светового климата.

$$e_n = 1,5 \cdot 0,9 = 1,35.$$

Расчётные значения КЕО (e_p) при боковом освещении определяется из формулы:

$$\frac{S_0}{S_n} \cdot \tau_0 \cdot \eta_0 \cdot r_1 \cdot K_{zd} \cdot K_3, \quad (4.2)$$

где S_0 – площадь окон, m^2 ;

S_n – площадь пола, m^2 ;

τ_0 – общий коэффициент светопропускания, $\tau_0 = 0,5$;

η_0 – световая характеристика окна;

r_1 – коэффициент, учитывающий влияние отражённого света при боковом освещении ($r_1 = 1,5 - 3,0$);

K_{zd} – коэффициент, учитывающий затемнение окон противостоящими зданиями ($K_{zd} = 1,4$);

K_3 – коэффициент запаса ($K_3 = 1,3$).

$$\frac{S_0}{S_n} \cdot \tau_0 \cdot \eta_0 \cdot r_1 \cdot K_{zd} \cdot K_3, \quad (4.3)$$

Таким образом, расчётный коэффициент естественного освещения больше нормативного, следовательно, в лаборатории обеспечена нормальная освещённость. В вечернее время естественного освещения недостаточно, и в качестве источника искусственного света применяются лампы накаливания мощностью 100 Вт.

Фактическая освещённость рассчитывается по формуле:

$$\frac{F \cdot n \cdot N}{S}, \quad (4.4)$$

где F – мощность одной лампы, лк;

n – коэффициент световой отдачи;

N – количество ламп накаливания;

S – площадь комнаты, m^2 .

K – коэффициент запаса для лабораторного помещения.

$$E = (100 \cdot 6 \cdot 18 / 37,26 \cdot 1,2) = 241,54.$$

Действительное значение искусственного освещения в лаборатории достаточно для выполнения исследовательской работы. Оценка освещённости в лаборатории приведена в таблице 4.2.

Шумом называется всякий нежелательный для человека звук, вызывающий отрицательные эмоции. Нормируемые параметры шума на рабочих местах определены ГОСТ 12.1.00.3-83 и санитарными нормами СНиП 2.2.4/2.1.8.562-96 "Шум на рабочих местах, в помещениях жилых, общественных зданий и на территории жилой застройки". Шум, создаваемый оборудованием лаборатории, не превышает 60 дБА. Допустимым является шум величиной 85 дБА.

Для предотвращения загрязнения воздуха пылью порошков, выделяемых при работе, в лаборатории имеется искусственная вытяжная вентиляция.

Вентиляция

Эффективным средством обеспечения надлежащей чистоты и допустимых параметров микроклимата воздуха рабочей зоны является вентиляция. Вентиляцией называется организованный и регулируемый воздухообмен, обеспечивающий удаление из помещения загрязнённого воздуха и подачу на его место свежего. Вентиляция может быть как естественной (инфилтрация, аэрация), так и механической (общеобменная, местная, смешанная, аварийная и система кондиционирования).

Количество воздуха, удаляемого местной вентиляцией, можно рассчитать по формуле:

(4.5)

где F – площадь всасывающего сечения, m^2 ;

v – скорость удаляемого воздуха, m/c .

$$L^M_{yx} = 0,06 \cdot 0,1 = 0,006 \text{ } m^3/\text{c}.$$

Таблица 4.2 – Оценка производственной обстановки

№	Факторы	Величина	Нормативы	Оценка
1	Микроклимат:			
	а) температура воздуха, °C	20-21	20-22	Норма
	б) относительная влажность, %	40	40-60	Норма
	в) скорость движения воздуха, м/с	0,1	0,2	Норма
2	Освещение:			
	а) естественное, %	1,91	1,5	Норма
	б) искусственное, лк	241,54	200	Норма
3	Уровень шума, дБА	60	75	Норма
4	Загрязнённость: пыль порошков, мг / м ³	< 1	1	Норма

Мероприятия по защите от выявленных опасностей

На стадии сушки и отжига порошка обжига тиглей опасным фактором является электрический ток. Одной из технических мер является защита от поражения электрическим током. Для этого необходимо соблюдение следующих мер: все питающие кабели должны быть проложены в металлических трубах, которые заземлены на общий контур, так же как и металлические корпуса приборов и установок. Вся установка должна отключаться общим рубильником, в котором имеются плавкие предохранители на случай короткого замыкания

При работе с порошками вредным фактором является пыль порошков. Для предупреждения попадания пыли порошков в организм человека при вдыхании воздуха необходимо использовать средства индивидуальной защиты: халат, марлевую повязку (лучше респиратор), резиновые перчатки.

Противопожарная характеристика помещения

Согласно НПБ 105-03 все объекты в соответствии с характером технологического процесса по взрывопожарной и пожарной опасности подразделяются на пять категорий. Лабораторию, в которой проводилась исследовательская работа, можно отнести к категории «Б», в которой находятся «горючие вещества и материалы в горячем, раскалённом или расплавленном

состоянии, процесс обработки которых сопровождается выделением лучистой теплоты, искр пламени; горючие газы, жидкости и твёрдые вещества, которые сжигаются или утилизируются в качестве топлива». По степени огнестойкости, согласно СНиП 21-01-97 помещение относится ко II степени огнестойкости, так как конструкция выполнена из несгораемого материала. Данную лабораторию можно отнести к помещениям повышенной опасности, так как имеется токопроводящий железобетонный пол, высокая температура печи, возможность прикосновения к горячим металлическим частям оборудования.

Противопожарные меры безопасности

Противопожарные меры делятся на организационные и технические.

Организационные мероприятия противопожарной профилактики включают в себя: проведение противопожарного инструктажа и занятий по пожарной безопасности; создание пожарно-технической комиссии, задачами которой являются выявление возможных нарушений и недостатков работы в лаборатории, из-за которых могут возникнуть пожарные ситуации; воспрещается оставлять без присмотра электронагревательные приборы.

Технические мероприятия защиты от пожаров заключаются в использовании средств тушения пожаров. Применять воду для тушения установок, находящихся под напряжением, категорически запрещается во избежание поражения током через струю воды. По этим же причинам нельзя применять пену.

Эффективное тушение пожаров в данном случае достигается применением огнетушителей ОУ-2, в которых рабочим веществом является двуокись углерода, имеющая низкую электропроводность. В помещении, где расположена лаборатория, имеются пожарные щиты, снабжённые необходимым инвентарем и огнетушителями типа ОУ-2.

Электробезопасность

Действие электрического тока на живую ткань носит разносторонний и своеобразный характер. Проходя через организм человека, электроток

производит термическое, электролитическое, механическое и биологическое действия.

По электрической опасности помещение, в котором проводилась работа относится ко второму классу, так как имеются токопроводящие полы. Поражение электрическим током возможно при случайном прикосновении к токоведущим частям оборудования. Для предотвращения данного поражения все электрические приборы находятся в изолирующей оболочке.

Согласно ПУЭ все металлические части электроприборов заземлены. По ПУЭ и ГОСТ 12.1.030-81 в электроустановках переменного тока с напряжением до 1000 В, в сети с изолированной нейтралью или с изолированным выводом источника однофазного тока, сопротивление заземляющего устройства не должно превышать 4 Ом.

Для безопасности работы в данной лаборатории предусмотрены следующие мероприятия по защите от поражения электрическим током:

- все установки отключаются общим рубильником, в котором имеются плавкие предохранители на случай короткого замыкания;
- для подачи питания на установки, выдерживающие большой ток, применяются медные провода;
- оборудование окрашивается, что предотвращает протекание значительного тока в случае пробоя на корпусе;
- соединительные провода экранируются и изолируются;
- на установки наносятся предупреждающие знаки.

Необходимо также соблюдать инструкцию по работе с электрооборудованием:

- к работе допускаются лица не моложе 18 лет, с образованием не ниже 11 классов после прохождения обучения и сдачи экзаменов по ТБ;
- работать разрешается только в специальной одежде;
- в случае пожара выключить установку и тушить твёрдой углекислотой;

- при обнаружении опасности для себя и окружающих, следует немедленно выключить установку и предупредить руководителя работ об опасности;
- проведение работ разрешается только при полной исправности установки.

Охрана окружающей среды

В современном обществе резко возрастает роль промышленной экологии, призванной на основе оценки степени вреда, приносимого природе индустриализацией, разрабатывать и совершенствовать инженерно-технические средства защиты окружающей среды, всемирно развивать основы создания замкнутых, безотходных и малоотходных технологических процессов.

Рациональное решение экологических проблем возможно лишь при оптимальном взаимодействии природы и общества, обеспечивающем, с одной стороны, дальнейшее развитие общества, а с другой – сохранение и поддержание восстановительных сил в природе, что достижимо лишь при проведении широкого комплекса мероприятий и научных исследований по охране окружающей среды. Необходимость охраны окружающей среды отражена в основном законодательстве государства. Поэтому совершенствование производства с экологической точки зрения просто необходимо.

Цель работы является изучение композитов минералонаполненного полиэтилена (МНПЭ) на основе нановолокон оксида алюминия.

Данная продукция может быть применена в строительстве, например, для алюминиевых композитных панелей и стальных композитных панелей для облицовки навесных вентилируемых фасадов зданий любой сложности. На разных стадиях исследовательской работы используются различные химические вещества, которые в процессе производства могут наносить вред окружающей среде.

Так как в работе используются тонкодисперсные порошки, то необходимо предусмотреть фильтрование сточных вод. Предлагается использовать зернистый фильтр. В качестве фильтроматериалов можно использовать гравий, дробленый шлак, антрацит. Достоинством конструкции фильтра являются развитая поверхность фильтрования, простота и высокая эффективность.

Так как в производстве присутствуют кислоты, часть химикатов сливается в канализацию в виде отходов или при промывке химической посуды, то необходимо обеспечить нейтрализацию сточных вод. В качестве реагента для нейтрализации используют любые щелочи или кислоты. Соответственно для нейтрализации сточных вод, содержащих кислоты и их соли, применяют щелочи, обычно техническую соду.

Защита атмосферы от загрязнения промышленной кварцевой пылью предусматривает использование фильтров. Фильтры применяются в промышленности для тонкой очистки вентиляционного воздуха от примесей. Предлагается использовать фильтры с гибкими пористыми перегородками (ткани, войлоки, губчатая резина). Для тонкой очистки воздуха от примесей можно применить нетканый материал, который представляет собой волокнистый слой с хаотическим расположением волокон. Тонкость и эффективность очистки войлоков выше, чем у фильтрующих элементов из тканей, изготовленных из нитей того же диаметра.

Большое санитарно–гигиеническое значение имеет озеленение территорий около лаборатории, создание вблизи них зон отдыха.

5 Экономическая часть

Целью данной работы является изучение композитов минералонаполненного полиэтилена (МНПЭ) на основе нановолокон оксида алюминия.

Во многих областях применения, таких как аэрокосмическая промышленность, автомобилестроение и медицина, использование композитных материалов на основе полимеров привлекает все больше внимания благодаря их повышенной жесткости и соотношениям прочности и массы композитов [11-14]. Выдающиеся механические свойства композитов являются результатом переноса нагрузки от полимерной матрицы к наполнителям, которые обладают более высокой жесткостью и прочностью на разрыв [15].

Минералонаполненный полиэтилен широко применяется в строительстве для алюминиевых композитных панелей и стальных композитных панелей для облицовки навесных вентилируемых фасадов зданий любой сложности.

Нановолокна оксида алюминия представляют собой новый материал Нафен. Эти волокна выращивают из алюминиевого расплава при наличии в нём несмачиваемого тугоплавкого компонента в твёрдой фазе. Скорость производства относительно высока (порядка единиц кг/ч). Волокна получаются в высокоориентированной конфигурации и имеют чрезвычайно высокие аспектные соотношения (длины в диапазоне сантиметров при нанометровых диаметрах). Условия производства могут быть адаптированы для получения волокон в диапазоне диаметров примерно от 5 нм до 20 нм. Диаметр волокна в данной партии является очень равномерным. Отдельные волокна представляют собой монокристаллы или цепочки монокристаллов, имеющие структуру γ - Al_2O_3 .

Для выполнения данного исследования потребуются следующие ресурсы: основные материалы для проведения эксперимента; средства для оплаты энергетических затрат. Расчеты выполнены по элементам затрат в виде сметы и представлены в таблицах 5.1 и 5.2.

Таблица 5.1 - Материальные расходы

Материал	Количество, кг	Цена, руб/кг	Итого, руб
Минералонаполненный полиэтилен	4	155	620
Нафен	0,02	43000	860

В ходе исследования проводились работы, которые требовали определенных энергетических затрат.

Стоимость израсходованной электроэнергии определяется по формуле:

$$C_E = \bar{P} \cdot N \cdot \tau, \text{ руб.}, \quad (5.1)$$

где $\bar{P} = 1,7$ - цена за 1 кВт·час электроэнергии, руб.;

N - мощность оборудования, кВт;

τ - время использования оборудования при проведении исследований, ч.

Перечень затрат на электроэнергию представлен в таблице 5.2.

Таблица 5.2 – Затраты на электроэнергию

Наименование оборудования	Мощность, кВт	Время работы оборудования, ч.	Стоимость, руб.
Аналитические весы	0,05	40	3
Универсальная машина LFM 20 kN	1,2	40	82
Экструдер	2,2	40	150
Растровый микроскоп	1,5	4	10
Итого:			245

Материальные расходы (MP) составили:

$$MP = 620 + 860 + 245 = 1725 \text{ руб.}$$

При выполнении работы материальные затраты составили 1725 руб, в ходе которого были потрачены средства на основные материалы эксперимента и оплату энергетических затрат.

Заключение

Разработана методика модификации минералонаполненного полиэтилена нановолокнами оксида алюминия. Использование многократной экструзии компаундированных полимеров позволяет гомогенизировать нановолокна оксида алюминия в матрице полимера.

Показано, что добавление нановолокон оксида алюминия в минералонаполненный антиприреном полиэтилен приводит к увеличению прочности на разрыв с 2,87 МПа до 6,56 МПа, т.е. в 2,5 раза, это связано с особенностью субструктурой формируемой в матрице полимера нановолокнами оксида алюминия.

Выявлено, что падение прочности напрямую связана с ростом доли нановолокон оксида алюминия, которые образуют конгломераты, искажая субструктуру, и являются центрами формирования трещин и разрывов в матрице полиэтилена.

Установлено, что влияние нановолокон оксида алюминия на минералонаполненный антиприреном полиэтилен приводит к незначительной убыли прочности на изгиб, которая связана с зарождением трещин при добавлении нановолокон.

Список использованных источников

1. Deep, N. Evaluation of mechanical properties of functionalized carbon nanotube reinforced PMMA polymer nanocomposite // Karbala International Journal of Modern Science. 2018, №4, p.207-215.
2. Mora, A. Estimating and understanding the efficiency of nanoparticles in enhancing the conductivity of carbon nanotube/polymer composites // Results in Physics. 2018, №10, p. 81-90.
3. Zhao, W. Mechanical properties of nanocomposites reinforced by carbon nanotube sponges // J Materomics. 2018, №4, p. 157-164.
4. Jeremy, K. Polymer-based composites by electrospinning: Preparation & functionalization with nanocarbons // Progress in Polymer Science. 2018, № 86, p. 40-84.
5. Seiichiro, N. Preparation of composite and hollow particles from self-assembled chitin nanofibers by Pickering emulsion polymerization // International Journal of Biological Macromolecules. 2019, № 126, p. 187-192.
6. Yong, Z. Hybrid multi-scale thermoplastic composites reinforced with interleaved nanofiber mats using in-situ polymerization of cyclic butylene terephthalate // Composites Communications. 2019, № 12, p. 91-97.
7. ГОСТ 4648-2014 (ISO 178:2010) Пластмассы. Метод испытания на статический изгиб. – Дата введ. 01.03.2015 – М.: Стандартинформ, 2016. – 25с.
8. ГОСТ 11262-2017 (ISO 527-2:2012) Пластмассы. Метод испытания на растяжение – Дата введ.: 10.01.2018 – М.: Стандартинформ, 2018. – 24с.
9. Лопатина Е. С. Механические свойства металлических материалов. Лабораторный практикум : учеб. пособие / Е. С. Лопатина, А. А. Ковалева, В. И. Аникина. – Красноярск : Сиб. федер. ун-т, 2015. – 96 с.
10. Золоторевский В. С. Механические свойства металлов/ В. С. Золоторевский. – М. : МИСиС, 1998. – 400 с.
11. Богатов А. А. Механические свойства и модели разрушения металлов / А. А. Богатов. – Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ–УПИ, 2002. – 239 с.

12. Панфилов, А. А. Металлургия алюроматричных композиционных сплавов / А. А. Панфилов, Е. С. Прусов, В. А. Кечин. – Владимир : Изд-во ВлГУ, 2017. – 192 с
13. Батрак, А. П. Метрология : учебное пособие / А. П. Батрак, В. А. Титов. – Красноярск : ИПК СФУ, 2008. - 110 с.
14. Siva Prasanna, S.R.V. Nanomaterials and Polymer Nanocomposites, 2019, 123-144 p.
15. Noguchi, S. Preparation of composite and hollow particles from self-assembled chitin nanofibers by Pickering emulsion polymerization // International Journal of Biological Macromolecules. 2019, № 126, p. 187-192.
16. Zhao, Y. Hybrid multi-scale thermoplastic composites reinforced with interleaved nanofiber mats using in-situ polymerization of cyclic butylene terephthalate // Composites Communications.
17. Jeremy, K. Polymer-based composites by electrospinning: Preparation & functionalization with nanocarbons // Progress in Polymer Science. 2018, № 86, p. 40-84.
18. Barua, S. Silicon-Based Nanomaterials and Their Polymer Nanocomposites / S. Barua // Nanomaterials and Polymer Nanocomposites: Raw Materials to Applications: book / N. Karak, 2019. – Ch. 8. – p. 261-305.
19. Siva Prasanna, S.R.V. Metal Oxide Based Nanomaterials and Their Polymer Nanocomposites / S.R.V. Siva Prasanna // Nanomaterials and Polymer Nanocomposites: Raw Materials to Applications: book / N. Karak, 2019. – Ch. 4. – p. 123-144.
20. Ц. Гочжун Наноструктуры и наноматериалы. Синтез, свойства и применение / Пер. с англ. 2 – го издания А.И. Ефимов, С.И. Каргов; науч. Ред. Русс. Изд. В.Б.Зайцев. – М.: Научный мир, 2012. – 520 с.
21. Раков, Э. Г. Неорганические наноматериалы: учебное пособие / Э.Г. Раков. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2013 – 477с.
22. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. – М.: Физматлит, 2009. – 416с.

23. Zhang, J. Carbon and polymer nanofiber reinforcements in polymer matrix composites: processing and applications / J.Zhang, T.Lin, X.Wang // Functional Nanofibers and their Applications / Q. Wei – Australia, 2012 – Ch. 4 – p. 55-70.
24. Horzum, N. Nanofibers for fiber-reinforced composites / N. Horzum, N.Arik, Y. B. Truong // Fiber Technology for Fiber-Reinforced Composites / M. Misra – Turkey, 2017 – Ch. 12 – p. 251-275.
25. Chung, D.D.L. A review of multifunctional polymer-matrix structural composites / D.D.L. Chung // Composites Part B: Engineering. 2019, № 160, p. 644-660.
26. Mohammed, H. Influence of conductive network structure on the EMI shielding and electrical percolation of carbon nanotube/polymer nanocomposites / H. Al-Saleh // Synthetic Metals. 2015, № 205, p. 78-84.
27. Oh, D. X. Chiral nematic self-assembly of minimally surface damaged chitin nanofibrils and its load bearing functions / D. X. Oh // Scientific Reports. 2016, № 6, 23245.
28. Arash, B. Mechanical properties of carbon nanotube polymer composites / B. Arash, Q. Wang, V.K. Varadan // Scientific Reports. № 4, 6479.
29. Prabhakar, K. A review of mechanical and tribological behaviour of polymer composite materials / K. Prabhakar , S. Debnath , R. Ganesan, K. Palanikumar // Materials Science and Engineering. 2018, № 344, 012015.
30. Jordan, J. Experimental trends in polymer nanocomposites—a review / J. Jordan, K. I. Jacob, R. Tannenbaum, M. A. Sharaf, I. Jasiuk // Materials Science and Engineering A. 2005, № 393, p. 1–11.
31. Chen, J. A review of the interfacial characteristics of polymer nanocomposites containing carbon nanotubes / J. Chen, B. Liu, X. Gao, D. Xu // RSC Adv. 2018, № 8, p. 28048–28085.
32. Dhand, V. A short review on basalt fiber reinforced polymer composites / V. Dhand, G. Mittal, K. Y. Rhee, S.J. Park, D. Hui // Composites: Part B. 2015, № 73, p. 166–180.

33. Maksimkin, A.V. Ultra-high molecular weight polyethylene reinforced with multi-walled carbon nanotubes: Fabrication method and properties / A.V. Maksimkin, S.D. Kaloshkin, M.S. Kaloshkina, M.V. Gorshenkov, V.V. Tcherdyntsev, K.S. Ergin, I.V. Shchetinin // Journal of Alloys and Compounds. 2012, № 536, p. 538–540.
34. Boroujeni, A. Y. Carbon nanotube – Carbon fiber reinforced polymer composites with extended fatigue life / A. Y. Boroujeni, M. Al-Haik // Composites Part B: Engineering. 2019, № 164, p. 37-545.
35. Forintos, N. Multifunctional application of carbon fiber reinforced polymer composites: Electrical properties of the reinforcing carbon fibers / N. Forintos T. Czigany // Composites Part B: Engineering. 2019, № 162, p. 331-343.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Сводные данные

Таблица 1. Данные по прочности композита на растяжение

Предел прочности, МПа				
Доля Нафен	без Нафен	0,05%	0,1%	0,5%
Серия 1	2,87	x	x	x
	2,35	x	6,56	x
	2,73	x	x	x
СРЗНАЧ	2,65	x	6,56	x
Серия 2	x	7,04	7,81	5,3
	3,94	4,91	7,96	5,7
	x	6,58	5,45	6,93
	7,2	5,96	6,7	6,21
СРЗНАЧ	5,57	6,1225	6,98	6,035

Таблица 2. Данные по текучести композита на растяжение

Предел текучести МПа				
Доля Нафен	без Нафен	0,05%	0,1%	0,5%
Серия 1	2,3	x	x	x
	2,06	x	5,49	x
	2,72	x	x	x
СРЗНАЧ	2,36	x	5,49	x
Серия 2	0	2,91	3,42	3,06
	3,23	2,29	3,65	3,12
	0	2,9	2,78	3,57
	3,01	2,7	3,17	3
СРЗНАЧ	3,12	2,7	3,255	3,1875

Таблица 3. Данные по прочности композита на изгиб

Предел прочности, МПа				
Доля Нафен	без Нафен	0,05%	0,1%	0,5%
Серия 1	1,344	x	1,266	x
	1,717	x	1,579	x
	1,234	x	1,185	x
СРЗНАЧ	1,432	x	1,343	x
Серия 2	0,526	0,555	0,485	0,43
	0,519	0,456	0,465	0,598
	0,599	0,508	0,64	0,545
	0,59	0,462	0,664	0,508
СРЗНАЧ	0,5585	0,49525	0,5635	0,52025

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
«СИБИРСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Институт цветных металлов и материаловедения

институт

Композиционные материалы и физико-химия металлургических процессов
кафедра

УТВЕРЖДАЮ

Заведующий кафедрой

А.Ф. Шиманский

«_____» 2019 г.

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

Изучение влияния добавки нановолокон оксида алюминия на механические свойства минералонаполненного полиэтилена

тема

22.04.01 Материаловедение и технологии материалов

код и наименование направления

22.04.01.03 Перспективные материалы и методы их исследования

код и наименование магистерской программы

Научный руководитель

Бер
подпись, дата
Куулар
подпись, дата

доц., канд. техн. наук

должность, ученая степень

Выпускник

М.М. Симунин

инициалы, фамилия

Рецензент

А.А-О. Куулар

инициалы, фамилия

н.с., канд. хим. наук

должность, ученая степень

В.Е. Задов

инициалы, фамилия

Красноярск 2019