

АЗЕРБАЙДЖАНСКАЯ РЕСПУБЛИКА

На правах рукописи

**ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ НОВЫХ ТИПОВ
НАНОКОМПОЗИТОВ С ВЫСОКИМИ ФИЗИКО-
МЕХАНИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ НА ОСНОВЕ
СОПОЛИМЕРОВ ЭТИЛЕНА С БУТЕНОМ, ЭТИЛЕНА С
ГЕКСЕНОМ И ПРИРОДНЫХ МИНЕРАЛОВ
АЗЕРБАЙДЖАНА – КЛИНОПТИЛОЛИТА И
ВЕЗУВИАНА**

Специальность: 2318.01 – Химия и технология композитных
материалов

Отрасль науки: Химия

Соискатель: **Илаха Вилят гызы Байрамова**

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание ученой степени
доктора философии

СУМГАЙЫТ – 2024

Диссертационная работа выполнена в лаборатории «Механо-химической модификации и переработки полимеров» Института Полимерных Материалов Министерства Науки и Образования Азербайджанской Республики

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Кахраманов Наджаф Тофик оглы

Официальные оппоненты: член-корр. НАНА,
доктор химических наук, профессор
Алиев Тофик Аббасали оглы
член-корр. НАНА,
доктор химических наук, профессор
Бабанлы Магомед Баба оглы
доктор химических наук, профессор
Ибрагимова Минавер Джафар гызы

Диссертационный совет FD1.28 Высшей Аттестационной Комиссии при Президенте Азербайджанской Республики, действующий на базе Института Полимерных Материалов Министерства Науки и Образования Азербайджанской Республики



Председатель диссертационного совета: член-корр. НАНА,
доктор химических наук, профессор
 **Мамедов Бахтияр Аждар оглы**

Ученый секретарь диссертационного совета:
доктор философии по химическим наукам, доцент
 **Аллахвердиева Хаяла Вагиф гызы**

Председатель научного семинара:
 доктор химических наук, доцент
Курбанова Нушаба Исмайыл гызы

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Интенсификация мирового промышленного производства полиолефинов напрямую связана с расширением их применения в различных областях техники и технологии. Это обстоятельство в свою очередь способствовало значительному расширению разработок в области получения композитных материалов в особенности нанокompозитов на основе полиолефинов и минеральных наполнителей. Связано это с тем, что проведенные масштабные исследования в области материаловедения стали открывать новые и перспективные возможности практического использования полимерных композитов¹. В связи с этим, первостепенное значение стали приобретать исследования, которые позволяют более углубленно подойти к изучению основных принципов получения полимерных нанокompозитов². При этом, важное значение приобретает не только проведенный учеными комплекс исследований по улучшению конечных свойств полимерных композитов, а в том, чтобы получить достаточно объемную информацию о механизме формирования межфазной области и в целом микрогетерогенной структуры в несовместимых сегрегированных минерально-полимерных системах. В соответствии с вышеизложенным, определенный интерес вызывают разработки, направленные на возможность использования наночастиц слоистых природных алюмосиликатов в качестве усилителя полимеров, ярким представителем которого является везувиан (ВЗ) и клиноптилолит (КТЛ).

В этой связи, было бы уместным отметить, что несмотря на большое число работ в области получения композитов на основе

¹ Берлин, А.А. Принципы создания композиционных материалов / А.А. Берлин, С.А. Вольфсон, В.Г. Ошман – Москва: Химия, – 1990. – 240 с.

² Симонов-Емельянов, И.Д. Построение структур в дисперсно-наполненных полимерах и свойства композиционных материалов // – Москва: Пластические массы, – 2015. № 9-10, – с. 29-36.

полиолефинов, весьма ограничены исследования по модификации структуры и свойств композитов и вулканизатов на основе сополимеров этилена с α -олефинами. Вовсе ограничены исследования, касающиеся изучения влияния наночастиц на термодформационные свойства вышеуказанных сополимеров. Отдельное рассмотрение термомеханических характеристик нанокомпозитов позволяет проанализировать все процессы, протекающие в твердом, высокоэластическом и вязкотекучем состояниях³.

Анализ состояния проблемы показывает, что создание новых перспективных композитных материалов на основе классических методов модификации полиолефинов традиционными наполнителями и ингредиентами полностью исчерпало себя.

Проводимые за последние годы исследования показали, что революционные прорывные решения могут быть обеспечены только при использовании нанотехнологий с применением наноразмерных дисперсных наполнителей на основе природных минералов³. При этом, вклад наноразмерных частиц наполнителя заключается в том, что способствует усилению прочностных характеристик нанокомпозитных материалов и формированию нового уровня надмолекулярной структуры и свойств. Именно такой подход к разработке нанокомпозитов позволяет вплотную приблизиться к получению конструкционных материалов с заранее заданными структурными особенностями и эксплуатационными характеристиками. При этом в качестве ярких представителей сополимеров этилена с α -олефинами были использованы сополимер этилена с бутиленом (СЭБ) и сополимер этилена с гексенем (СЭГ).

³ Марков, В.Ф. Наноматериалы: получение, свойства и применение: Учебное пособие для студентов вуза, обучающихся по направлению подготовки 18.03.01, 18.04.01 «Химическая технология» / В.Ф. Марков, Л.Н. Маскаева – Екатеринбург: Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, – 2023. – 160 с.

Предмет и объект исследования. Объектом исследования являются СЭГ и СЭБ, природные минеральные нанонаполнители – везувиан и клиноптилолит, компатибилизатор – привитой сополимер ПЭВП с метакриловой кислотой (ПЭМАК), агент смазки – стеарат кальция, структурообразователь – ализарин, сшивающие агенты – перекись дикумила (ПД) и сера. Предметом исследования является разработка высокопрочных нанокомпозитов на основе СЭГ, СЭБ и наночастиц везувиана и клиноптилолита. Для повышения теплостойкости и прочностных показателей использовали сшивающие агенты – ПД и серу.

Цель и задачи исследования. Целью данной диссертационной работы является получение и исследование структуры и свойств новых типов высокопрочных нанокомпозитов на основе сополимера этилена с гексенем (СЭГ), сополимера этилена с бутеном (СЭБ) и природными минералами Азербайджана – клиноптилолитом и везувианом. Задачи исследования:

- в процессе механо-химической модификации разработать нанокомпозиты на основе СЭБ и СЭГ с применением наноразмерных частиц природных минералов клиноптилолита (КТЛ) и везувиана (ВЗ);
- изучить влияние размера частиц КТЛ и ВЗ, а также, различных ингредиентов и сшивающих агентов на структуру, физико-механические, термомодеформационные и теплофизические свойства композитных материалов;
- исследовать реологические особенности течения нанокомпозитов в широком диапазоне температур (190-250 °С) и нагрузок 2,16-21,6 кг, изучить зависимости скорости сдвига от напряжения сдвига, определение зависимости вязкости от скорости сдвига и температуры, оценка энергии активации вязкого течения;
- dilatометрическим методом ступенчатого охлаждения исследовать закономерность кристаллизации нанокомпозитов в зависимости от концентрации и типа

наполнителя и полимерной матрицы, определение фазовых переходов первого и второго рода. Исследовать межфазную область, механизм кристаллизации, а также, закономерности изменения занятого и свободного удельного объемов нанокompозитов в зависимости от температуры и соотношения компонентов смеси;

- исследовать и апробировать на предприятии фирмы «ООО МЭТАК» технологические особенности переработки нанокompозитов на основе СЭГ и СЭБ методами литья под давлением и экструзии в широком диапазоне температур и давлений.

Методы исследования. В диссертационной работе использовали следующие методы исследования: ИК-спектроскопия, дериватография; рентгенфазовый анализ, СЭМ –анализ, теплостойкость по Вика, модуль упругости на изгиб, разрушающее напряжение, предел текучести при растяжении, относительное удлинение, предел прочности на изгиб, термомеханический анализ по Канавцу, ПТР, реология, ступенчатая дилатометрия.

Основные положения, представляемые на защиту:

1. Экспериментальные данные, теоретические выводы и научные положения, связанные с механо-химической модификацией СЭБ и СЭГ природными нанонаполнителями и ингредиентами в процессе смешения компонентов в режиме расплава;
2. Результаты исследования физико-механических, теплофизических, реологические свойств, кинетические закономерности кристаллизации и механизма роста кристаллических образований;
3. Научные положения и выводы, касающиеся механизма формирования межфазной области и установления взаимосвязи структура – свойства.
4. Экспериментальные данные, научные положения и выводы, касающиеся исследования процесса вулканизации и механо-химического синтеза

нанокompозитов СЭБ и СЭГ;

5. Экспериментальные данные и научные выводы по исследованию влияния технологических параметров переработки нанокompозитов методом литья под давлением на их основные физико-механические свойства.

Научная новизна диссертационной работы заключается в том, что впервые:

- на основе СЭБ и СЭГ и природных минералов Азербайджана (везувиана и клиноптилолита) разработаны нанокompозиты с высокими физико-механическими и технологическими свойствами;
- изучено влияние дисперсности наполнителя (размера частиц) от 20 до 4500 нм на процесс формирования межфазной области и закономерность изменения прочностных характеристик, теплостойкости и ПТР нанокompозитов;
- изучены термомеханические свойства нанокompозитов на основе СЭГ и СЭБ в зависимости от содержания ВЗ и КТЛ, рассмотрено влияние содержания ПД и серы на закономерность изменения деформации, фазовый переход первого рода, процесс застекловывания и формирования области высокоэластической деформации;
- методом ступенчатой дилатометрии исследована температурная зависимость удельного объема, занятого объема и свободного объема рассматриваемых нанокompозитов, определена кинетическая закономерность кристаллизации и механизм роста кристаллических образований в зависимости от содержания наноуполннителя;
- в процессе механо-химической модификации разработаны оптимальные технологические условия переработки нанокompозитов на основе сополимеров СЭБ и СЭГ и природных минералов КТЛ и ВЗ. Получены акты испытания нанокompозитов методами литья под давлением и экструзии на промышленных агрегатах.

Теоретическая и практическая значимость.

Теоретический анализ, разработанные основные положения и выводы, а также полученные экспериментальные данные могут быть использованы, учеными, преподавателями, магистрантами и диссертантами на других объектах исследования. Практическая значимость работы заключается в том, что на стандартном литьевом оборудовании фирмы «ООО МЭТАК» разработана и апробирована технология получения и переработки нанокompозитов на основе СЭБ и СЭГ (акт испытания имеется). Варьирование соотношения компонентов смеси и сшивающих компонентов позволяет получить целый набор материалов конструкционного назначения, предназначенных для использования в специальных областях техники.

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 34 научных трудов, включая 1 Патент Азербайджанской Республики, 19 тезис докладов и 14 статей, из них 9 опубликованы за рубежом и 2 монографии.

Апробация работы. Основные результаты работы были представлены и доложены на следующих конференциях, симпозиумах и совещаниях: Международной конференции, посвященной 94-летию юбилею общенационального лидера Г.А. Алиева, (Гянджа, 2017); Международной научно-технической конференции «Нефтехимический синтез и катализ в сложных конденсированных системах», (Баку, 2017); *Beynəlxalq elmi konfrans “Funksional monomerlər və xüsusi xassəli polimer materiallar: problemlər, perspektivlər və praktiki baxışlar”*, (Bakı, 2017); *Beynəlxalq konfrans “Müasir təbiət və iqtisad elmlərinin aktual problemləri”*, (Gəncə, 2018); *“Gənclər və elmi innovasiyalar” Respublika Elmi-texniki konfransı, Azərbaycan Texniki Universitet, (Bakı, 2018); Akademik V.S. Əliyevin 110 illik yubileyinə həsr olunmuş “Neft emalı və neft kimyasının innovativ inkişaf perspektivləri” Beynəlxalq elmi-praktiki konfrans, (Bakı, 2018); “Tədris prosesində elmi innovasiyaların tətbiqi yolları” mövzusunda Respublika elmi-praktiki konfrans, (Lənkaran, 2019);*

Международной научно-технической конференции «Полимерные композиты и трибология» Поликомтриб – 2019, (Республика Беларусь, Гомель, 2019); Международной научной конференции, посвященной 90-летию юбилею ИНХП им. Мамедалиева по теме «Актуальные проблемы современной химии», (Баку, 2019); “Kimya texnologiyası və mühəndisliyin innovativ inkişaf perspektivləri», SDU, (Sumqayıt, 2019); Международной научной конференции «Science and Technology of Polymers and Advanced Materials. Applied Research Methods», (Georgia, Tbilisi, 2019); Всероссийской научно-практической конференции «Перспективные технологии и материалы», (Севастополь, 2020); XVII Международной конференции молодых ученых, НАН Беларуси, (Минск, 2020); XV Международной конференции молодых ученых, студентов и аспирантов Кирпичниковские чтения: «Синтез и исследование свойств, модификация и переработка высокомолекулярных соединений», (Казань, 2020); Международной научно-практической конференции «Перспективные технологии и материалы», (Севастополь, 2021); Международной научно-технической конференции молодых ученых «Инновационные материалы и технологии», (Минск, 2021); MSF 2022 Materials Science Of The Future: Research, Development, Scientific Training, (Нижний Новгород, 2022); Ətraf mühitin mühafizəsi, sənaye və məişət tullantılarının təkrar emalı mövzusunda Respublika Konfransının Materialları, (Gəncə, 2022).

Место проведения диссертационной работы.

Диссертационная работа выполнена в соответствии с планом научно-исследовательских работ Института Полимерных Материалов Министерства Науки и Образования Азербайджанской Республики.

Личное участие автора. В процессе выполнения диссертационной работы автор принимал непосредственное участие в постановке задачи, обобщении и обсуждении полученных результатов, проведении экспериментальных исследований. Данная работа представляет собой законченный

научный труд соискателя, позволивший ему обобщить комплекс проведенных исследований в объеме диссертационной работы.

Структура и объём диссертационной работы.

Диссертационная работа изложена на 193 страницах (222702 знака), состоит из введения (13030 знаков), 5-ти глав (205216 знака) и основных выводов (4456 знака), включает 27 таблиц, 45 рисунков, список цитируемой научной литературы, состоящий из 183 наименований (37491 знака).

Во введении обоснована актуальность темы, сформулирована цель и основные задачи исследования, научная новизна и практическая ценность диссертационной работы.

В первой главе (37084 знака) приводится подробный анализ состояния проблемы получения и исследования композитов и нанокompозитов, рассматриваются проблемы, связанные с изучением межфазной области, формирования их структуры и свойств. После каждого раздела даются выводы и в конце литературного обзора заключение и перспективные направления исследований.

Во второй главе (19341 знака) приводятся методики экспериментальных исследований по механо-химическому синтезу полимерных композиционных материалов, дана характеристика исходного сырья и материалов, используемых в диссертации, описаны различные методы оценки структуры и свойств полимерных материалов, приводится подробное описание технологических аспектов переработки полимерных материалов.

Третья глава (68947 знака) – это самый большой раздел диссертации в части «результаты и их обсуждение», где приводятся результаты исследования структурных особенностей, комплекса физико-механических и теплофизических характеристик, а также кинетических закономерностей процесса кристаллизации, реологических свойств нанокompозитов в зависимости от типа и концентрации природного наполнителя.

В четвертой главе (53792 знака) приводятся подробные

исследования кинетических закономерностей кристаллизации нанокompозитов СЭБ и СЭГ с природными минералами. В задачу исследования входило определить фазовые переходы первого и второго рода, свободный и занятый объем, а также механизм кристаллизации нанокompозитов при непрерывном образовании центров кристаллизации. Также в данной главе внимание акцентируется на изучении реологических характеристик нанокompозитов на основе СЭБ и СЭГ и природных минералов. Определены кривые течения, зависимость вязкости от скорости сдвига и температуры, рассчитаны энергии активации вязкого течения.

В пятой главе (26052 знака) основное внимание уделяется исследованию влияния технологических особенностей переработки нанокompозитов методами литья под давлением и реакционной экструзии. Установлено влияние температурного режима материального цилиндра, давления литья, температуры пресс-формы и времени выдержки под давлением на основные физико-механические и технологические свойства нанокompозитов.

Работа резюмируется выводами по проделанной работе, где приводятся основные итоги проведенных исследований по структуре свойствам и технологии переработки нанокompозитов, предопределены основные инновационные и перспективные направления практического использования полученных нанокompозитов.

Диссертация завершается списком цитированной литературы.

В приложении дан акт испытания нанокompозитов в специализированной и ведущей фирме по переработке пластмасс ООО «МЕТАК».

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Физико-механические свойства нанокompозитов на основе СЭБ, СЭГ и природных минералов

В данном разделе основное внимание уделяется исследованию влияния концентрации и размера частиц природных минералов – клиноптилолита (КТЛ) и везувиана (ВЗ) на основные физико-механические и теплофизические свойства нанокompозитов на основе СЭБ и СЭГ. Выбор этих объектов исследования был обусловлен, прежде всего, недостаточной их изученностью в системе полимер-минеральный наполнитель, результаты исследования которых приведены в таблице 1.

На основании полученных экспериментальных данных было установлено, что с увеличением концентрации наполнителя прочностные свойства нанокompозитов изменяются по определенной закономерности. Максимальное значение разрушающего напряжения нанокompозитов достигается при концентрации ВЗ в пределах 5,0 % масс. и составляет 30,8 МПа. Следует отметить, что даже при введении 2,0 % масс. ВЗ разрушающее напряжение нанокompозитов на основе СЭБ возрастает от 27,1 до 29,7 МПа при сохранении относительного удлинения на уровне исходного СЭБ.

Таблица 1.

Физико-механические свойства нанокompозитов на основе СЭБ и ВЗ с размером наночастиц в интервале 20-110 нм

№	Состав композита, % масс	Разрушающее напряжение, МПа	Относительное удлинение, %	Модуль упругости при изгибе, МПа	ПТР г/10мин	Теплостойкость по Вика, °С
1	СЭБ	27,1	880	532	4,6	116
2	СЭБ + 2 % ВЗ	29,7	880	571	5,2	118
3	СЭБ + 5 % ВЗ	30,8	515	612	6,1	118
4	СЭБ + 10 % ВЗ	30,0	185	658	7,0	122
5	СЭБ + 15 % ВЗ	28,4	95	705	8,5	123
6	СЭБ + 20 % ВЗ	26,6	70	724	9,6	125
7	СЭБ + 30 % ВЗ	24,5	35	755	6,2	128

Такое заметное возрастание разрушающего напряжения при минимальной концентрации наполнителя (5,0 % масс.) однозначно свидетельствует в пользу утверждения о том, что наночастицы ВЗ одновременно могут выполнять функцию зародышеобразователя, способствуя, в конечном итоге, формированию мелкосферолитной надмолекулярной структуры и усилению нанокомпозитов. Согласно данным таблицы 1 введение ВЗ приводит к увеличению ПТР нанокомпозитов. Связано это, по-видимому, с тем, что в составе большинства природных минералов, в том числе и у ВЗ содержится наноглина (9-10 % масс.), которая, как известно, характеризуется слоистой структурой. В межслоевом пространстве наноглины содержатся полярные жидкости, ПАВ, глицерин и т.д. Полагаем, что при смешении компонентов смеси на горячих вальцах и в результате термо-деформационного воздействия происходит интеркаляция макроцепей полимерной матрицы в межслоевое пространство наноглины с последующим эксфолиированием ее структуры. В процессе распада слоистой структуры наноглины происходит миграция полярных жидкостей в полимерную матрицу, которые подобно агенту смазки способствуют улучшению реологических свойств нанокомпозитов.

Для получения более полной информации о процессах, происходящих в нанокомпозитах, представлялось интересным изучить влияние размерного фактора дисперсных частиц ВЗ на основные физико-механические и теплофизические свойства композитов. Размер минеральных частиц ВЗ свыше наноразмерного уровня варьировали в следующих фракциях помола: 350-840 нм, 1420-2000 нм, 2210-4430 нм. Было установлено, что в сравнении с частицами наноразмерного уровня (до 110 нм), введение сравнительно более крупных частиц ВЗ в состав СЭБ сопровождается изменением разрушающего напряжения с максимумом при 10 % масс. содержания его в композите. Модуль упругости на изгиб изменяется по определенной закономерности.

Аналогичные исследования были проведены на композитах

на основе СЭБ + КТЛ, СЭГ + ВЗ и СЭГ + КТЛ. И в этих нанокompозитах было установлено, что максимальное значение разрушающего напряжения достигается в образцах с 5,0 % масс. содержанием минерального наполнителя.

Выявление температурных переходов из одного состояния в другое у полимерных композитов позволяет осуществить наиболее точный выбор технологического режима их переработки. В этом отношении метод термомеханических исследований позволяет получить наиболее полное представление о фазовых переходах из одного состояния в другое. В связи с этим, на примере СЭБ, СЭГ и минеральных наполнителей – везувиана и клиноптиллолита были исследованы термомеханические свойства нанокompозитов на их основе.

Далее в этой главе приводятся результаты исследования влияния концентрации перекиси дикумила (ПД) на процесс вулканизации рассматриваемых нанокompозитов на основе СЭБ + ВЗ и СЭБ + КТЛ (таблица 2).

Таблица 2.

**Влияние концентрации ПД на свойства нанокompозитов
на основе СЭБ + ВЗ и СЭБ + КТЛ**

№	Состав нанокompозита, % масс.	Разрушающее напряжение, МПа	Относительное удлинение, %	ПТР, г/10 мин	Теплостойкость, °С	Температура плавления, °С
1	СЭБ	27,1	880	4,6	116	128
2	СЭБ + 5,0 ВЗ	30,8	515	6,1	116	124
3	СЭБ + 5,0 ВЗ + 0,25 ПД	31,9	375	3,4	118	128
4	СЭБ + 5,0 ВЗ + 0,5 ПД	33,5	265	1,5	129	134
5	СЭБ + 5,0 ВЗ + 1,0 ПД	29,7	85	–	147	149
6	СЭБ + 5,0 ВЗ + 2,0 ПД	24,3	30	–	156	156
7	СЭБ + 5,0 КТЛ	31,2	400	6,7	115	124
8	СЭБ + 5,0 КТЛ + 0,25 ПД	32,0	345	3,9	118	128
9	СЭБ + 5,0 КТЛ + 0,5 ПД	33,9	225	1,7	131	135
10	СЭБ + 5,0 КТЛ + 1,0 ПД	28,2	80	–	148	150
11	СЭБ + 5,0 КТЛ + 2,0 ПД	23,5	30	–	159	159

Как видно из таблицы 2, с увеличением концентрации ПД и соответственно степени сшивки наблюдается повышение

прочностных характеристик, температуры плавления и теплостойкости нанокомпозитов с максимумом при 0,5 % масс. сшивающего агента. При более высокой концентрации ПД нанокомпозит практически полностью сшивается и значение ПТР становится равным нулю. Исследовано влияние концентрации серы на процесс вулканизации и свойства нанокомпозитов на основе СЭБ + 5,0 % масс. ВЗ и СЭБ + 5,0 % масс. КТЛ. Установлено, что независимо от типа наполнителя с увеличением концентрации серы наблюдается заметное изменение разрушающего напряжения с максимумом при 5,0 % масс. содержания вулканизирующего агента – серы.

На рисунке 1 показано влияние содержания ПД в нанокомпозитах СЭБ и СЭГ на закономерность изменения термомеханических кривых. На примере нанокомпозита СЭБ + 5,0 % масс. КТЛ показано влияние концентрации ПД на закономерность изменения деформации от температуры.

Как видно из рисунка 1, при введении ПД в количестве 0,25 % масс. область высокоэластической деформации (плато) изменяется в температурном интервале 122-139 °С, при содержании ПД – 0,5 % масс. эта область проявляется в температурном диапазоне 143-164 °С.

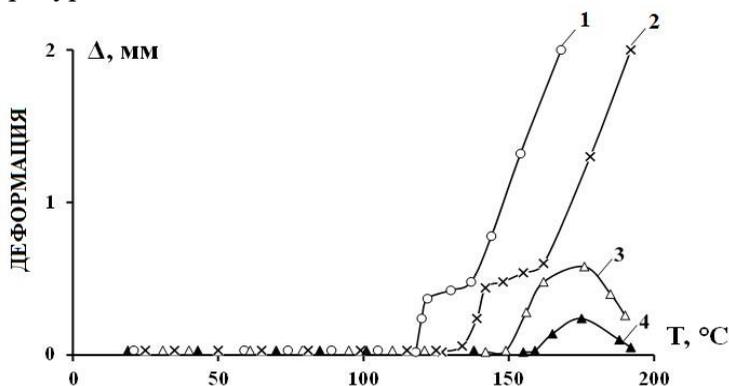


Рисунок 1. Влияние концентрации ПД на термомеханические свойства нанокомпозита СЭБ + 5,0 % масс. КТЛ, % масс.: (1) ○ – 0,25; (2) × – 0,5; (3) Δ – 1,0; (4) ▲ – 2,0

С увеличением содержания ПД свыше 0,5 % масс. образцы теряют пластичность и текучесть расплава и застекловываются. Для стеклообразных нанокомпозитов сшитых 1,0 и 2,0 % масс. ПД максимальная температура составляет 176 и 178 °С.

2. Кинетические закономерности кристаллизации нанокомпозитов

Анализ процесса кристаллизации нанокомпозитов открывает дополнительные возможности регулирования режима их охлаждения в прессформе или формующей головке. Так, например, на рисунке 2 приводится зависимость удельного объема от температуры для исходного СЭГ и его нанокомпозитов с КТЛ.

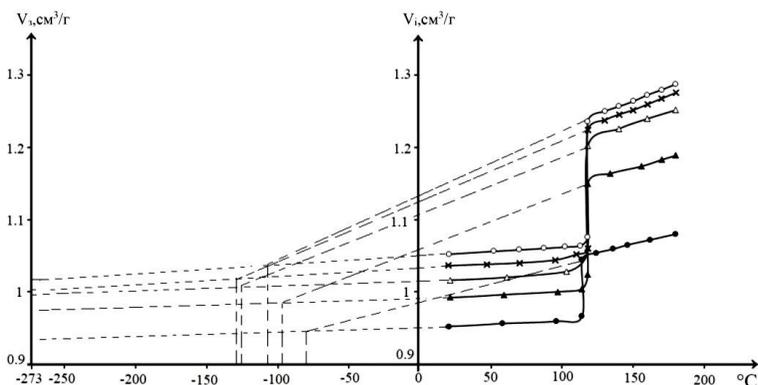


Рисунок 2. Влияние концентрации КТЛ на дилатометрические кривые зависимости удельного объема от температуры для нанокомпозитов на основе СЭГ, в % масс.: ○ – исходный СЭГ, × – СЭГ + 1,0 КТЛ, Δ – СЭГ + 5,0 КТЛ, ▲ – СЭГ + 10 КТЛ, ● – СЭГ + 20 КТЛ

Сопоставляя дилатометрические кривые на рисунке 2 можно установить, что независимо от концентрации КТЛ в составе СЭГ для всех нанокомпозитов проявляется общая закономерность, заключающаяся в фазовом переходе первого рода при

температуре кристаллизации. Иными словами, фазовый переход из вязкотекучего в твердое состояние сопровождается характерным скачкообразным снижением удельного объема. Для исходного СЭГ и нанокомпозитов с содержанием КТЛ до 10 % масс. этот фазовый переход происходит при 117 °С. При 20 % масс. содержания КТЛ фазовый переход происходит при относительно низкой температуре, равной 114 °С. Снижение температуры фазового перехода от 117 до 114 °С свидетельствует о том, что при очень высоких концентрациях наполнителя затрудняются релаксационные процессы и конформационная подвижность макроцепей, в связи с чем, в определенной степени блокируются кристаллизационные процессы, влияющие на снижение температуры фазового перехода. Кроме того, в процессе кристаллизации и роста сферолитных образований частицы наполнителя выталкиваются в межсферолитную и аморфную область. Поскольку аморфная область характеризуется наличием «проходных» цепей, то скопление наночастиц в этой области будет способствовать блокированию подвижности проходных цепей, сопровождаемое торможением скорости кристаллизационных процессов.

Наряду с этим, метод дилатометрических измерений позволяет определить «занятый» (V_z) и «свободный» (V_c) удельный объем в полимерной массе. Согласно дилатометрическим кривым на рисунке 3, путем экстраполяции нижней ветви кривых в область абсолютного нуля (-273 °С) представляется возможным оценить величину занятого удельного объема. Из сопоставительного анализа полученных экспериментальных данных можно заметить, что увеличение концентрации КТЛ в составе СЭГ сопровождается снижением значения занятого объема и соответственно повышением плотности образцов.

Изучено влияние температуры на закономерность изменения свободного удельного объема нанокомпозитов в зависимости от степени наполнения. При исследовании кинетических закономерностей процесса кристаллизации была использована

модель Авраами-Колмагорова, которая неоднократно подтверждала применимость этой теории для полимерных материалов в области фазового перехода первого рода. Согласно этой теории, процесс кристаллизации протекает в соответствии с выражением:

$$\varphi = e^{-K\tau^n} \quad (1)$$

где φ – часть полимера, еще не претерпевшая превращение в кристаллическую фазу; K – обобщенная константа зародышеобразования и роста кристаллов; τ – время кристаллизации при температуре фазового перехода первого рода, с; n – постоянная, находится в пределах от 1-4 и зависит от механизма зародышеобразования и формы растущих кристаллов.

После двойного логарифмирования уравнения Авраами-Колмагорова получим следующее выражение:

$$\lg(-\ln \varphi) = \lg K + n \lg \tau \quad (2)$$

Согласно полученному уравнению, эта зависимость представляет собой прямую линию в координатах $\lg(-\ln \varphi)$ от $\lg \tau$. Результаты экспериментальных исследований показали применимость теории Авраами-Колмагорова для изучения механизма кристаллизации рассматриваемых нанокомпозитов на основе СЭГ. Нами было установлено, что при малых концентрациях наполнителя скорость кристаллизации возрастает. На рисунке 3 представлены кинетические закономерности кристаллизации нанокомпозитов, в которых концентрация КТЛ варьировалась в пределах 1,0; 5,0; 10 и 20 % масс. Как видно из рисунка 3, при малом содержании наполнителя скорость кристаллизации возрастает, поскольку, как было показано выше, частицы наполнителя играют роль зародышей кристаллизации. По мере увеличения концентрации наполнителя происходит торможение этого процесса, поскольку, в данном случае, преобладающее влияние стало оказывать уже увеличение вязкости системы. Результаты анализа показали, что значение n для СЭГ составил 2,1, а для

нанокмпозитов СЭГ + 1,0 % масс. – 2,3, для СЭГ + 5,0 % масс. – 2,0, для СЭГ + 10 % масс. – 1,4 и для СЭГ + 20 % масс. – 1,21.

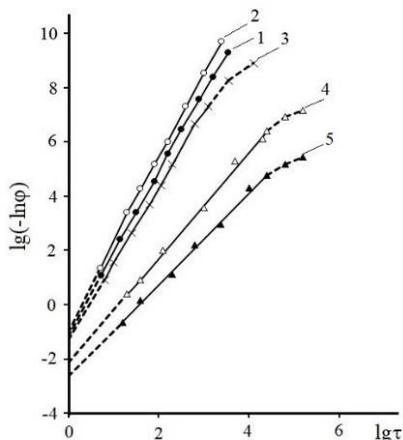


Рисунок 3. Влияние концентрации КТЛ на кинетические закономерности кристаллизации нанокмпозитов на основе СЭГ в координатах Авраами, в % масс.: 1 – исходный СЭГ, 2 – СЭГ + 1,0 КТЛ, 3 – СЭГ + 5,0 КТЛ, 4 – СЭГ + 10 КТЛ, 5 – СЭГ + 20 КТЛ

На основании полученных данных можно установить, что при минимальной концентрации КТЛ значение n выше, чем у исходного СЭГ. Полученные данные позволяют прийти к выводу о том, что исходный СЭГ и нанокмпозиты с низким содержанием КТЛ (1,0-5,0 % масс.) характеризуются пластинчатым (двухмерным) типом роста кристаллов, а нанокмпозиты с 10-20 % масс. КТЛ характеризуются линейным (одномерным) типом роста кристаллов при непрерывном образовании центров кристаллизации.

Аналогичные исследования были проведены с нанокмпозитами на основе СЭБ с использованием в качестве наполнителя ВЗ и КТЛ. Можно утверждать, что введение КТЛ или ВЗ в СЭБ или СЭГ сопровождается формированием полимерного материала с относительно новой структурной

организацией. Это является результатом существования межфазных взаимодействий на границе раздела полимер-наночастица. К ним относятся, прежде всего, адсорбционные или молекулярные взаимодействия в зоне граничного контакта в межфазной зоне. Следствием этих взаимодействий является заметное улучшения физико-химических и физико-механических характеристик полимерных композитных систем. Иными словами, межфазные взаимодействия определяют особенности структуры граничного слоя, характер молекулярной ориентации на поверхности твердых частиц, молекулярную конформационную подвижность, надмолекулярную структуру и другие его свойства.

3. Реологические свойства нанокомпозитов

Для сравнительного анализа данных по реологическим исследованиям на рисунке 4 (а, б) в логарифмических координатах приводятся кривые течения исходного СЭГ и его нанокомпозита СЭГ + 5 % масс. ВЗ. Из полученных кривых течения можно заметить, что при одном и том же напряжении сдвига, повышение температуры опыта сопровождается закономерным увеличением скорости сдвига. При этом, во всем интервале температур и напряжений сдвига кривые течения не имеют излома в верхней и нижней части ветвей. Обусловлено это тем, что в рассматриваемом интервале температур и напряжений сдвига отсутствуют наибольшая и наименьшая ньютоновские области течения, т.е. скорость разрушения ассоциатов макроsegmentов в расплаве равна скорости их восстановления. Кроме того, из сопоставительного анализа данных на этом рисунке видно, что введение 5,0 % масс. ВЗ в состав СЭГ сопровождается увеличением скорости сдвига в 1,8-2,0 раза. Обнаруженный эффект увеличения скорости сдвига в расплаве нанокомпозита интерпретируется тем, что природный минерал (везувиан) содержит в своем составе наноглину со слоистой структурой, в межслоевом пространстве которого

содержатся различные полярные жидкости, глицерин и поверхностно активные вещества.

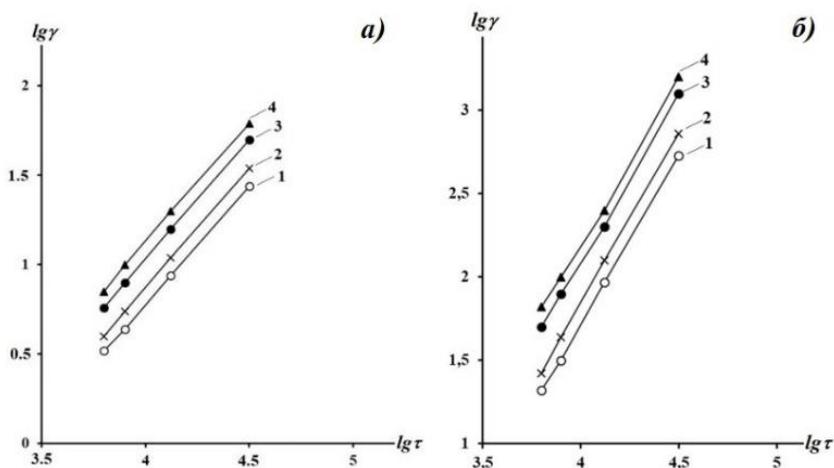


Рисунок 4. Кривые течения исходного СЭГ (а) и СЭГ + 5 % масс. ВЗ (б) при различных температурах:
 ○ – 190 °С, × – 210 °С, ● – 230 °С, ▲ – 250 °С

В процессе переработки и термомеханического воздействия на расплав композита сдвиговые напряжения способствуют интеркаляции макроsegmentов в межслоевое пространство наночастиц ВЗ. По-видимому, после интеркаляции макроsegmentов в межслоевое пространство сильные сдвиговые напряжения вызывают «эксфолиацию» слоевых структур на еще более мелкие. В результате распада слоевых структурных единиц происходит выделение ПАВ, глицерина и полярных жидкостей непосредственно в расплав композита, которые подобно агентам смазки способствуют такому резкому возрастанию текучести расплава.

Были исследованы реологические кривые зависимости эффективной вязкости расплава от скорости сдвига для СЭГ и его нанокомпозита с 5 % масс. содержанием ВЗ. Основное различие в закономерности изменения кривых, которое проявляется при температуре 250 °С. Резкое снижение вязкости

расплава, по всей видимости, можно интерпретировать с частичным протеканием термоокислительной деструкции СЭГ при такой высокой температуре. В отличие от СЭГ в нанокompозитах при 250 °С такое резкое снижение вязкости не наблюдается. По-видимому, в данном случае будет уместно утверждать о том, что наночастицы ВЗ экранируют и, тем самым, сдерживают процесс термоокислительной деструкции полимерной матрицы. Подтверждением сказанному были данные дериватографического анализа, согласно которым, если для исходного СЭГ термоокислительная деструкция протекала при 242-272 °С, то у нанокompозитов этот процесс был зафиксирован в температурном интервале 265-285 °С.

В полулогарифмических координатах представлены кривые зависимости вязкости от обратной температуры. Анализируя кривые на рисунке 5 (а) можно установить, что при постоянном напряжении сдвига они изменяются по определенной закономерности. Различие проявляется в том, что, если при напряжении сдвига $\lg t = 4,52$ Па (рисунок 5 (а)) значение вязкости от температуры выражается практически прямолинейной зависимостью, то при напряжениях сдвига 4,19 Па и ниже линейная зависимость нарушается при температуре 210 °С. В случае нанокompозитов изменение характера кривых также отмечается при 210 °С только при напряжении сдвига равном 3,88 Па и ниже. Согласно полученным данным увеличение напряжение сдвига характеризуется резким снижением вязкости расплава. Особенно отчетливо это снижение проявляется при напряжении сдвига равном 4,54 Па. Необходимо отметить, что нарушение линейной зависимости вязкости от обратной температуры в аррениусовских координатах, прежде всего, свидетельствует о протекании сложных физических и физико-химических процессов в расплаве СЭГ. В данном случае речь идет об особом механизме разрушения и восстановления в расплаве полимера ассоциатов

макроцепей в гомогенных центрах зародышеобразования.

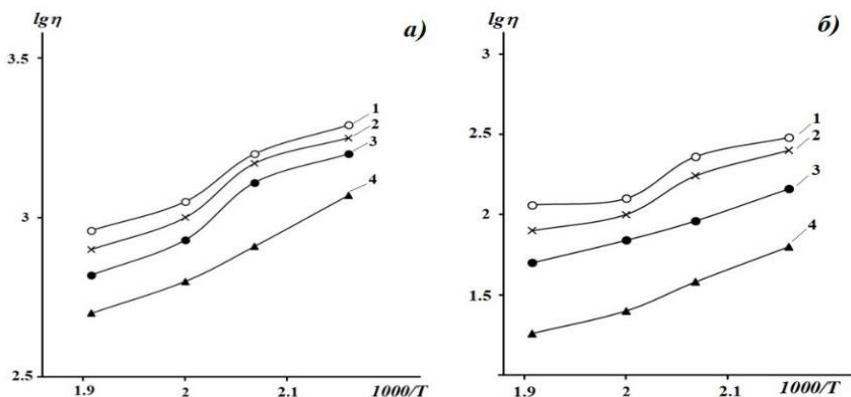


Рисунок 5. Зависимость эффективной вязкости от обратной температуры в аррениусовских координатах для исходного СЭГ (а) и нанокompозита СЭГ + 5 % масс. ВЗ (б) при различных значениях напряжения сдвига, Па: \circ – 3,77; \times – 3,88; \bullet – 4,19; \blacktriangle – 4,52

4. Технологические особенности переработки нанокompозитов на основе СЭГ и СЭБ методом литья под давлением

При оценке влияния технологического режима на свойства нанокompозитов в качестве объекта исследования использовали СЭБ + 5,0 % масс. КТЛ, СЭГ + 5,0 % масс. КТЛ, СЭБ + 5,0 % масс. ВЗ и СЭГ + 5,0 % масс. ВЗ. Приводится влияние температурного режима литья на свойства в диапазоне 130-200 °С. Давление литья регулируется в пределах 50-150 МПа. В качестве примера в таблице 3 рассмотрено влияние температурного режима и давления литья на физико-механические характеристики нанокompозитов на основе СЭБ + 5,0 % масс. ВЗ. Как видно из таблицы 3, по мере увеличения

температуры материального цилиндра по зонам наблюдается незначительное возрастание разрушающего напряжения и модуля упругости на изгиб. С повышением давления литья эффект усиления нанокompозитов заметно повышается.

Таблица 3.

Влияние температурного режима и давления литья на свойства нанокompозитов на основе СЭБ + 5 % масс. ВЗ

Температура по зонам, Т, °С	Давление литья, МПа	Разрушающее напряжение, МПа	Модуль упругости на изгиб, МПа	Усадка, %
140-150-160-170	50	30,3	1407	0,56
140-150-170-180		30,5	1425	0,56
140-150-180-190		31,0	1436	0,55
140-160-190-200		31,0	1445	0,52
140-150-160-170	100	30,7	1425	0,32
140-150-170-180		30,7	1438	0,32
140-150-180-190		31,4	1503	0,30
140-160-190-200		31,6	1510	0,27
140-150-160-170	150	31,0	1433	0,17
140-150-170-180		31,5	1440	0,17
140-150-180-190		32,2	1489	0,11
140-160-190-200		32,2	1517	0,11

Интерпретируется это обстоятельство тем, что с увеличением давление литья и температуры образец в максимальной степени уплотняется в пресс-форме, последствием чего является улучшение прочности и усадки нанокompозитов. При этом, преимущество шнековых цилиндров в литьевых машинах заключается в том, что при транспортировке композитов от бункера к соплу материал в дозирующей зоне интенсивно перемешивается, расплавляется и равномерно прогревается по всему объему до заданной температуры перед впрыском в пресс-форму. В исследуемом температурном режиме и давлении литья объемная усадка снижается от 0,56 до 0,11 %, т.е. в 5,1 раза. При более высоких температурных режимах литья наблюдался «обратный поток», что сказывалось на увеличении энергозатрат и уменьшении производительности оборудования, при этом

эффект дальнейшего улучшения свойств не наблюдался. При более низких температурных режимах литья возникала опасность недолива образца пресс-формы, что является крайне недопустимым.

Изучено влияние температуры пресс-формы и времени выдержки под давлением на свойства нанокompозитов.

В диссертации подробно рассмотрено влияние технологических параметров литья на основные физико-механические свойства нанокompозитов на основе различных комбинаций СЭБ, СЭГ с такими минеральными наполнителями, как ВЗ и КТЛ. Определены оптимальные условия их переработки.

5. Экструзионный метод переработки нанокompозитов

Известно, что экструзионный метод переработки пластмасс позволяет получить не только конкретные виды конструкционных изделий, но является и эффективным способом модификации полимеров в процессе смешения компонентов смеси. Преимущество реакционной экструзии заключается в том, что в процессе сшивки нанокompозитов на основе этиленовых сополимеров СЭБ и СЭГ синтезируются новые типы полимерных материалов, в которых достигается вынужденная совместимость наночастиц с полимерной матрицей. Такая совместимость возникает в результате удерживания частиц наполнителя пространственно-сшитыми структурами полимерной матрицы. Ранее нами в таблице 2 было показано, что для получения сшитых нанокompозитов наиболее оптимальной была композиция на основе СЭГ или СЭБ, состоящей из наполнителя в количестве 5,0 % масс. и ПД – 0,5 % масс. Использование относительно небольших количеств агентов вулканизации способствует образованию редкосетчатой пространственной структуры нанокompозита с достаточно высокими физико-механическими свойствами. В таблице 4 приводятся экспериментальные данные по влиянию

технологических параметров экструзии на основные свойства нанокompозитов на основе СЭБ.

Сопоставляя данные в таблице 4, можно заметить, что независимо от типа наполнителя сравнительно лучшие показатели по разрушающему напряжению и относительному удлинению достигаются у нанокompозитов при температурном режиме материального цилиндра 140-165-175-190-200* °С и времени пребывания 112-118 секунд.

Таблица 4.
Влияние температурного режима материального цилиндра экструдера на основные физико-механические свойства нанокompозитов на основе СЭБ, природных минералов (КТЛ и ВЗ) и 1,0 % масс. ализарин, 1,0 % масс. стеарат кальция

№	Температурный режим материального цилиндра, °С	Время пребывания расплава в экструдере, с	Разрушающее напряжение, МПа	Относительное удлинение, %
	93 СЭБ + 5 % масс. КТЛ + 1 АЛ + 1 СК			
1	140-160-170-180-185*	153	29,2	395
2	140-165-175-185-190*	141	30,3	410
3	140-165-175-190-200*	118	32,9	480
4	140-165-180-195-210*	97	28,7	455
5	140-170-185-210-230*	114	28,0	410
	93 СЭБ + 5 % масс. ВЗ + 1 АЛ + 1 СК			
6	140-160-170-180-185*	145	30,0	490
7	140-165-175-185-190*	134	31,7	500
8	140-165-175-190-200*	112	32,3	515
9	140-165-180-195-210*	95	31,8	515
10	140-170-185-210-230*	124	29,5	475

Примечание: * – температура в головке экструдера

Как видно из таблицы 4, с увеличением температурного режима экструзии наблюдается закономерное снижение времени пребывания нанокompозита в материальном цилиндре. Сам факт снижения времени пребывания нанокompозита в

материальном цилиндре обусловлен тем, что с увеличением температурного режима экструзии уменьшается вязкость расплава, способствующая увеличению производительности экструдера. Исключение составляет температурный режим № 5 и № 10, который, наоборот, способствует увеличению времени пребывания материала в материальном цилиндре. Это обстоятельство имеет чрезвычайно важное значение и свидетельствует о том, что при сравнительно высоком температурном режиме экструзии, независимо от типа сополимера и природного наполнителя, в процессе вращения шнека вязкость в материальном цилиндре снижается настолько, что в дозирующей зоне возникает «противоток» расплава нанокompозита.

Возникновение противотока расплава способствует снижению скорости подачи полимерного материала к формующей головке, т.е. наблюдается уменьшение производительности экструдера и соответственно повышение времени пребывания материала в материальном цилиндре.

В работе аналогичным образом исследовано влияние температурного режима экструзии нанокompозитов на основе СЭГ и природных минералов КТЛ и ВЗ. По результатам проведенных технологических исследований в ООО «МЕТАК» получены акты испытания.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Впервые исследованы структурные особенности и физико-механические характеристики нанокompозитов на основе сополимеров этилена (СЭБ и СЭГ) и природных минералов КТЛ и ВЗ с размером частиц до 110 нм. Показано, что максимальные значения прочностных свойств нанокompозитов достигаются при введении 5,0 % масс. наночастиц минералов в состав этиленовых сополимеров. Разрушающее напряжение и модуль упругости на изгиб возрастают на 13-16 %.

- Дополнительное использование таких ингредиентов, как ализарин, стеарат кальция способствует еще большему увеличению прочностных показателей нанокompозитов на 20-22 %. Рассмотрен механизм усиления нанокompозитов с учетом процессов, протекающих в межфазной области [1, 6, 9, 13, 18, 22].
2. Впервые установлено, что при одной и той же концентрации наполнителя нанокompозиты на основе СЭБ и СЭГ отличаются сравнительно более высокими деформационно-прочностными характеристиками и текучестью расплава по сравнению с его дисперсно-наполненными композитами (с размером частиц 300-4000 нм). Показано, что независимо от размера частиц с увеличением концентрации наполнителя (КТЛ и ВЗ) от 1,0 до 20 % масс. наблюдается общая тенденция к возрастанию теплостойкости композитных материалов на 6-10 °С. [2, 4, 9, 10, 11, 15, 22, 23].
 3. Впервые исследовано отдельное влияние сшивающих агентов (ПД и серы) на физико-механические свойства нанокompозитов. Установление оптимального количества сшивающих агентов (0,5 % масс. ПД и 3,0-5,0 % масс. серы) позволили получить нанокompозиты с относительно высокими значениями теплостойкости и разрушающего напряжения при сохранении на удовлетворительном уровне ПТР образцов. Рассмотрен наиболее вероятный механизм формирования надмолекулярной структуры в полимерно-минеральных системах и их вулканизатах [8, 20, 21, 33, 34].
 4. По методу Канавца исследованы термомеханические свойства нанокompозитов на основе СЭГ, СЭБ и минеральных наполнителей, позволяющие определить температурные переходы из твердого состояния в вязкотекучее. Показано, что с увеличением концентрации ВЗ или КТЛ в составе этиленовых сополимеров от 5,0 до 20 % масс. наблюдается некоторое возрастание

- теплостойкости нанокомпозитов от 2 до 11 °С. [12, 16, 24, 28].
5. Исследованы термомеханические свойства вулканизованных ПД нанокомпозитов на основе этиленовых сополимеров и минеральных наполнителей. Показано, что с увеличением концентрации ПД от 0,25 до 2,0 % масс. наблюдаются существенные различия в закономерности изменения деформации образцов нанокомпозитов от температуры. При концентрации ПД равной 0,25-0,5 % масс. на термомеханических кривых нанокомпозитов наблюдаются 3 фазовых состояния: твердое, высокоэластическое и вязкотекучее. Дальнейшее увеличение концентрации ПД в составе нанокомпозитов до 2,0 % масс. на термомеханических кривых фиксируются 2 состояния характерное для плотносшитых образцов: твердое и стеклообразное. При использовании в качестве вулканизирующего агента серы независимо от ее концентрации все образцы характеризовались тремя физическими состояниями: твердое, высокоэластическое и вязкотекучее. [13, 14, 16, 21, 24, 28, 32, 35].
 6. Изучены реологические свойства нанокомпозитов на основе этиленовых сополимеров, в зависимости от температуры и концентрации КТЛ и ВЗ. Определены кривые течения нанокомпозитов в широком диапазоне температур 190-250 °С и нагрузке 2,16-21,6 кг, зависимость вязкости расплава от скорости сдвига и температуры, энергия активации вязкого течения. Исследование универсальной температурно-инвариантной характеристики путем определения зависимости приведенной вязкости ($lg\eta_s/\eta_0$) от приведенной скорости сдвига ($lg\dot{\gamma}\cdot\eta_0$), позволило прогнозировать вязкость расплава нанокомпозитов близкую к условиям их переработки методами экструзии и литья под давлением [3, 5, 7, 8, 13, 17, 20].
 7. Методом ступенчатой дилатометрии исследована

зависимость удельного объема, свободного и занятого удельного объема нанокompозитов от температуры. Определены фазовые переходы первого и второго рода, позволяющие оценить температуры начала кристаллизации и температуру стеклования нанокompозитов в зависимости от концентрации наполнителя. Показано, что с увеличением концентрации КТЛ и ВЗ происходит заметное снижение свободного удельного объема и повышение температуры стеклования нанокompозитов. Установлен механизм кристаллизации нанокompозитов. Показано, что при концентрации КТЛ и ВЗ свыше 5,0 % масс. происходит смена механизма роста сферолитов из пластинчатого типа роста кристаллических образований на одномерную при непрерывном образовании центров кристаллизации [13, 14, 15, 19, 26, 29].

8. В соответствии с договором, заключенным с фирмой ООО «МЕТАК» проведены экспериментальные исследования на промышленных агрегатах по переработке пластмасс, позволившие оценить влияние температуры, давления литья, температуры пресс-формы и времени выдержки под давлением на разрушающее напряжение, относительное удлинение и объемную усадку нанокompозитов. Установлен оптимальный технологический режим реакционной экструзии нанокompозитов. Получен акт испытания нанокompозитов, подтверждающий перспективную возможность их практического использования в производстве высококачественных конструкционных изделий технического назначения (договор и акт испытания прилагаются) [6, 22, 25, 27, 30, 31].

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ ОПУБЛИКОВАНО В РАБОТАХ:

1. Кахраманов, Н.Т. Деформационно-прочностная характеристика наполненных полимерных материалов / Н.Т. Кахраманов, У.М. Мамедли, И.В. Байрамова // *Elmi məsələlər (Milli Aviasiya Akademiyası)*, – Баку: – 2017. Т. 19. № 3, – с. 47-54.
2. Кахраманов, Н.Т., Байрамова, И.В., Гаджиева, Р.Ш. Проблемные вопросы механо-химической модификации полиолефинов // Тезисы докладов Конференции, посвященной 94-летнему юбилею общенационального лидера Г.А. Алиева, – Гянджа: – 04-05 май, – 2017, – с. 274-276.
3. Кахраманов, Н.Т., Байрамова, И.В., Кахраманлы, Ю.Н., Гаджиева, Р.Ш. Реологические особенности течения нанокомпозитов на основе сополимера этилена с бутиленом и природного минерала везувиана // Международная научно-техническая конференция «Нефтехимический синтез и катализ в сложных конденсированных системах», посвященная 100-летнему юбилею академика Б.Г. Зейналова, – Баку: – 29-30 июня, – 2017, – с. 233.
4. Кахраманов, Н.Т., Байрамова, И.В., Мамедли, У.М. Нанокомпозиты и полимерное материаловедение // «Funksional monomerlər və xüsusi xassəli polimer materiallar: problemlər, perspektivlər, və praktiki baxışlar» mövzusunda Beynəlxalq elmi konfransın materialları, – Sumqayıt: – 15-16 noyabr, – 2017, – s. 198-200.
5. Кахраманов, Н.Т., Байрамова, И.В. Особенности течения расплава нанокомпозитов на основе линейного полиэтилена низкой плотности // *Gəncə Dövlət Universiteti. Beynəlxalq konfrans “Müasir təbiət və iqtisad elmlərinin aktual problemləri”*, – Gəncə: – 4-5 may, – 2018, V hissə, – s. 128-131.

6. Кахраманов, Н.Т., Байрамова, И.В., Мамедли, У.М. Полимерные нанокompозиты это перспективные конструкционные материалы // Ümummilli lideri Heydər Əliyevin anadan olmasının 95-ci ildönümünə həsr olunmuş “Gənclər və elmi innovasiyalar” Respublika Elmi-texniki konfransi, Azərbaycan Texniki Universitet, – Bakı: – 3-5 may, – 2018, – s. 161-162.
7. Кахраманов, Н.Т. Реологические характеристики нанокompозитов на основе клиноптиллолита и линейного полиэтилена низкой плотности / Н.Т. Кахраманов, Н.С. Косева, Р.В. Курбанова, И.В. Байрамова, Н.Б. Арзуманова, А.Д. Исмайылзаде // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология, – Иваново: – 2018. Т. 61. № 7, – с. 106-113.
8. Кахраманов, Н.Т. Реологические свойства нанокompозитов на основе линейного полиэтилена низкой плотности и везувиана / Н.Т. Кахраманов, И.В. Байрамова, С.С. Песецкий, Н.Б. Арзуманова, Р.В. Курбанова, Ю.Н. Кахраманлы // Пластические массы, – Москва: – 2018. № 9-10, – с. 52-55.
9. Кахраманов, Н.Т., Байрамова, И.В., Мамедли, У.М., Исмайылзаде, А.Д. Физико-механические свойства нанокompозитов на основе линейного полиэтилена низкой плотности и везувиана // Akademik V.S. Əliyevin 110 illik yubileyinə həsr olunmuş “Neft emalı və neft kimyasının innovativ inkişaf perspektivləri” adlı Beynəlxalq elmi-praktiki konfrans, – Bakı: – 9-10 oktyabr, – 2018, – с. 192.
10. Байрамова, И.В., Кахраманов, Н.Т., Аллахвердиева, Х.В. Нанокompозиты на основе линейного полиэтилена низкой плотности и монтмориллонита это перспективные конструкционные материалы // Ümummilli lider Heydər Əliyevin anadan olmasının 96-ci ildönümünə həsr olunmuş “Tədris prosesində elmi

- innovasiyaların tətbiqi yolları” mövzusunda Respublika elmi-praktiki konfrans, – Lənkaran: – 7-8 may, – 2019, – s. 81-82.
11. Кахраманов, Н.Т. Свойства нанокompозитов на основе везувиана и сополимера этилена с гексенom / Н.Т. Кахраманов, И.В. Байрамова, У.М. Мамедли, А.Д. Исмайылзаде, В.С. Осипчик // Пластические массы, – Москва: – 2019. № 5-6, – с. 36-39.
 12. Байрамова, И.В. Реологические свойства нанокompозитов на основе везувиана и сополимера этилена с гексенom // – Черногoловка: Композиты и наноструктуры, – 2019. Т. 11. № 3 (43), – с. 119-124.
 13. Кахраманов, Н.Т., Байрамова, И.В. Свойства нанокompозитов на основе везувиана и сополимеров этилена с гексенom // Международная научно-техническая конференция «Полимерные композиты и трибология» Поликомтриб-2019, – Гомель: – 25-28 июня, – 2019, – с. 33.
 14. Кахраманов, Н.Т., Байрамова, И.В. Нанокompозиты на основе природных минералов и сополимеров этилена с гексенom // Международная научная конференция, посвященная 90-летию юбилею ИНХП им. Мамедалиева по теме «Актуальные проблемы современной химии», – Баку: – 2-4 октября, – 2019, – с. 323.
 15. Байрамова, И.В., Кахраманов, Н.Т. Термомеханические свойства нанокompозитов на основе клиноптилолита и сополимера этилена с гексенom // Международная научная конференция, посвященная 90-летию юбилею ИНХП им. Мамедалиева по теме «Актуальные проблемы современной химии», – Баку: – 2-4 октября, – 2019, – с. 324.
 16. Байрамова, И.В. Реологические свойства нанокompозитов на основе линейного полиэтилена низкой плотности // «Kimya texnologiyası və mühəndisliyinin innovativ inkişaf perspektivləri» Beynəlxalq

- elmi konfransin tezisləri və materialları, – Sumqayıt: – 28-29 noyabr, – 2019, – s. 189-190.
17. Qəhrəmanov, N.T., Polimer kompozisiyası, İxtira İ 2022 0063, Azərbaycan Respublikası / Bayramova İ.V., İsmayılzadə A.D.
 18. Кахраманов, Н.Т. Закономерности кристаллизации нанокompозитов на основе сополимера этилена с бутиленом и природными минеральными наполнителями / Н.Т. Кахраманов, И.В. Байрамова, Ю.Н. Кахраманлы, Х.В. Аллахвердиева, У.В. Намазлы, Р.Ш. Гаджиева, С.Р. Абдалова // Azerbaijan Journal of Chemical News, – Baku: – 2020. V. 1. № 1, – p. 21-28.
 19. Bayramova, I.V. Rheological Properties of Nanocomposites Based on Bifunctional Clinoptilolite and Ethylene/Hexene Copolymer // – Baku: Azerbaijan Chemical Journal, – 2020. № 2, – с. 83-89.
 20. Кахраманов, Н.Т. Свойства и термодестормационные характеристики композитов и их вулканизатов на основе сополимера этилена с бутиленом и природными минералами / Н.Т. Кахраманов, И.В. Байрамова, Х.В. Аллахвердиева, С.С. Песецкий, У.В. Намазлы // Композиты и наноструктуры, – Черногоровка: – 2020. № 3 (47), – с. 107-113.
 21. Kakhramanov, N.T. Physicomechanical properties of nanocomposites based on copolymers of ethylene with α -olefins and clinoptilolite / N.T. Kakhramanov, I.V. Bayramova, V.S. Osipchik, A.D. Ismayilzade, S.R. Abdalova, I.A. Ismayilov, U.V. Namazli // Azerbaijan Chemical Journal, – Baku: – 2020. № 4, – с. 22-27.
 22. Байрамова, И.В. Свойства нанокompозитов на основе везувиана и сополимера этилена с гексеном // I-я Международная конференция студентов и юных исследователей, посвященная 97-летию общенационального лидера Г. Алиева, – Баку: – 8-11 июня, – 2020, – с. 24-25.

23. Kakhramanov, N.T. Thermomechanical Properties of Nanocomposites Based on Clinoptilolite and a Copolymer of Ethylene with Hexene / N.T. Kakhramanov, I.V. Bayramova, S.S. Pesetskiy // *Inorganic Materials: Applied Research*, – 2020. V. 11. № 5, – p. 1184-1190
24. Кахраманов, Н.Т. Влияние технологического режима литья под давлением на свойства нанокompозитов на основе линейного полиэтилена низкой плотности и природных минералов / Н.Т. Кахраманов, И.В. Байрамова, В.С. Осипчик, А.Д. Гулиев // *Пластические массы*, – Москва: – 2020. № 5-6, – с. 48-51.
25. Байрамова, И.В., Аллахвердиева, Х.В., Намазлы, У.В., Кахраманов, Н.Т. Кинетические закономерности кристаллизации нанокompозитов на основе сополимера этилена с бутиленом и везувианом // XVII Международная конференция молодых ученых, – Минск: – 22-25 сентября, – 2020, – с. 486-488.
26. Байрамова, И.В., Кахраманов, Н.Т. Технологические особенности переработки нанокompозитов на основе линейного полиэтилена низкой плотности и минеральных наполнителей // *Научно-практическая конференция с международным участием*, – Севастополь: – 14-16 октября, – 2020, – с. 41-44.
27. Kakhramanov, N.T. Thermomechanical Properties of Nanocomposites Based on Vesuvian and Copolymer of Ethylene with Hexene / Najaf T. Kakhramanov, Ilaha V. Bayramova, Khayala V. Allahverdiyeva // *Processes of petrochemistry and oil refining*, – Baku: – 2021. V. 22. № 1, – p. 13-23.
28. Kakhramanov, N.T. Kinetic Regularities of Crystallization of Nanocomposites Based on Clinoptilolite and Ethylene-Hexene Copolymer / N.T. Kakhramanov, I.V. Bairamova, R.Sh. Gadzhieva // *Inorganic Materials: Applied Research*, – 2021. V. 12. № 1, – p. 13-16.

29. Байрамова, И.В., Кахраманов, Н.Т., Аллахвердиева, Х.В., Намазлы, У.В., Исмаилов, И.А. Физико-механические свойства нанокompозитов на основе сополимеров этилена с α -олефинами и клиноптилолита // Кирпичниковские чтения – XV Международная конференция молодых ученых, студентов и аспирантов «Синтез и исследование свойств, модификация и переработка высокомолекулярных соединений», – Казань: – 29 марта – 02 апреля, – 2021, – с. 55-57.
30. Kahramanov, N.T. Reactive extrusion of nanocomposites based on ethylene copolymers and mineral fillers / N.T. Kahramanov, I.V. Bayramova, A.J. Guliyev // *Inorganic Materials: Applied Research*, – 2021. V. 12. № 5, – p. 1332-1337.
31. Байрамова, И.В., Кахраманов, Н.Т. Термомеханические свойства нанокompозитов на основе линейного полиэтилена низкой плотности // *Материалы международной научно-практической конференции «Перспективные технологии и материалы»*, – Севастополь: – 06-08 октября, – 2021, – с. 26-29.
32. Кахраманов, Н.Т., Байрамова, И.В., Хамедова, Л.Х. Физико-механические свойства нанокompозитов на основе сополимера этилена с гексенем и везувианом // *MSF 2022 Materials Science Of The Future: Research, Development, Scientific Training*, – Nizhny Novgorod: – 5-7 april, – 2022, – с. 141.
33. Кахраманов, Н.Т., Байрамова, И.В. Структура и свойства нанокompозитов на основе сополимеров этилена с α -олефинами и клиноптилолита // *Ətraf mühitin mühafizəsi, sənaye və məişət tullantılarının təkrar emalı mövzusunda Respublika Konfransının Materialları*, – Gəncə: – 24-25 noyabr, – 2022, – s. 86-88.
34. Кахраманов, Н.Т., Байрамова, И.В., Абдалова, С.Р. Свойства и термомодеформационные характеристики композитов и их вулканизатов на основе сополимера



Защита диссертации состоится «20» сентября 2024 г. в 10⁰⁰ часов на заседании Диссертационного Совета FD 1.28, действующего на базе Института Полимерных Материалов Министерства Науки и Образования Азербайджанской Республики

Адрес: AZ 5004, г. Сумгаит, ул. С. Вургуна, 124

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института Полимерных Материалов Министерства Науки и Образования Азербайджанской Республики.

Электронная версия диссертации и автореферата размещена на официальном сайте Института Полимерных Материалов Министерства Науки и Образования Азербайджанской Республики.

Автореферат разослан по соответствующим адресам « 2 » июля 2024 года

Подписано в печать: 24.06.2024
Формат бумаги: 60×90 1/16
Объём: 38953
Тираж: 70 экземпляров