

**Получение и исследование свойств композитов на основе полиэтилена  
высокого давления с кобальтсодержащими нанонаполнителями**  
**Obtaining and studying the properties of composites based  
on high pressure polyethylene with cobalt-containing nanofillers**

*Н.И. КУРБАНОВА<sup>1</sup>, Н.А. МИРЗОЕВА<sup>1</sup>, Н.Я. ИЩЕНКО<sup>1</sup>, Э.Б. ЗЕЙНАЛОВ<sup>2</sup>*

*N.I. KURBANOVA<sup>1</sup>, N.A. MIRZOEVA<sup>1</sup>, N.YA. ISHENKO<sup>1</sup>, E.B. ZEYNALOV<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> Институт полимерных материалов НАН Азербайджана, Сумгайыт, Азербайджан

<sup>2</sup> Институт катализа и неорганической химии НАН Азербайджана, Баку, Азербайджан

<sup>1</sup> Institute of Polymer Materials of Azerbaijan National Academy of Sciences, Sumgait, Azerbaijan

<sup>2</sup> Nagiyev Institute of Catalysis & Inorganic Chemistry of Azerbaijan National Academy of Sciences, Baku, Azerbaijan

ipoma@science.az

Исследовано влияние наночастиц кобальта, стабилизированных матрицей полиэтилена, на физико-механические и термические свойства нанокompозитов на основе полиэтилена высокого давления методами рентгенофазового (РФА) и дифференциально-термического (ДТА) анализов.

Выявлено улучшение прочностных и деформационных показателей, а также термоокислительной стабильности полученных нанокompозитов, что может быть отнесено к эффектам структурной модификации полимерной матрицы.

Небольшие количества нанонаполнителя, вводимые в полимер, играют роль структурообразователей – искусственных зародышей кристаллизации, что способствует возникновению в полимере мелкосферолитной структуры, характеризующейся улучшенными физико-механическими и термическими свойствами полученного нанокompозита.

*Ключевые слова:* кобальтсодержащие наночастицы, нанокompозиты, полиэтилен высокого давления, физико-механические и термические свойства, РФА и ДТА анализы

The effect of cobalt nanoparticles stabilized by a polyethylene matrix on the physical-mechanical and thermal properties of nanocomposites based on low density polyethylene was studied using X-ray phase (XRD) and differential thermal (DTA) analyzes.

An improvement in the strength and deformation parameters, as well as the thermal-oxidative stability of the obtained nanocomposites was revealed, which can be attributed to the effects of structural modification of the polymer matrix.

Small amounts of nanofiller introduced into the polymer play the role of structure-forming agents - artificial nuclei of crystallization, which contributes to the formation of a small-spherulite structure in the polymer, characterized by improved physical, mechanical and thermal properties of the obtained nanocomposite.

*Keywords:* cobalt-containing nanoparticles, nanocomposites, high pressure polyethylene, physical-mechanical and thermal properties, XRD and DTA analyzes

DOI: 10.35164/0554-2901-2021-11-12-43-45

### *Введение*

В последние годы проявляется значительный интерес к композиционным материалам на основе полимерных матриц и наноразмерных частиц металлов, что обусловлено широким спектром их применения – от катализа до нанотехнологии в информационной технике. Уникальные свойства и улучшенные характеристики наноматериалов обусловлены их размерами, структурой поверхности и межфазным взаимодействием.

Использование наночастиц металлов переменной валентности (медь, кобальт, никель и др.) в составе полимеров позволяет получать принципиально новые материалы, которые находят широкое применение в радио- и оптоэлектронике в качестве магнитных, электропроводящих и оптических сред [1, 2].

Полимерные нанокompозиты могут быть получены методом *in situ*, т.е. путем полимеризации мономера в присутствии предварительно диспергируемого в реакционной среде нанонаполнителя [3]. Для применения в современной промышленности наиболее перспективен и экономически выгоден метод введения нанонаполнителя в расплаве полимеров, он позволяет получать нанокompозитные полимеры широкому кругу производителей [4, 5].

Модификация полиэтилена путем создания различных композиционных материалов позволяет значительно расширить области его применения. Наполненный полиэтилен занимает одно из первых мест среди наполненных термопластов. В настоящее время

все больше внимания уделяется разработке композитов с наноразмерными наполнителями. Такие композиционные материалы обладают более высокими показателями, чем композиционные материалы с микро- и макрополнителями. Введение в полиэтилен даже небольшого количества наноразмерного наполнителя может существенно повысить физические свойства, улучшить барьерные качества, повысить термостойкость, электропроводность и др. [1, 2, 5].

Использование дисперсных нанонаполнителей позволяет управлять структурой и свойствами материалов за счет зародышеобразующих и ориентационных эффектов, изменения конформации макромолекул, их химического связывания с поверхностью наночастиц и «залечивания» дефектов структуры [6–8].

Представленная работа посвящена получению и исследованию свойств нанокompозитов на основе полиэтилена высокого давления с применением в качестве нанонаполнителя металлсодержащих наночастиц, стабилизированных полимерной матрицей.

### *Экспериментальная часть*

В работе использованы: полиэтилен высокого давления марки 15803-020 (ПЭ), в качестве нанонаполнителей (НН) применялись кобальтсодержащие наночастицы, стабилизированные полимерной матрицей полиэтилена высокого давления, полученные механохимическим способом (НЧСоО). Содержание наночастиц 5 масс.%, размер  $36 \pm 1,0$  нм, степень кристалличности 35–45% [9]. Соотношение компонентов композиции (масс.%): ПЭ/НН = 50/(0,5; 1,0; 2,0).

Нанокompозитные полимерные материалы получены путем смешения ПЭ с кобальтсодержащим нанонаполнителем на лабораторных вальцах при температуре 130–135°C в течение 15 минут. Для проведения механических испытаний полученные смеси прессовали в виде пластин толщиной 1 мм при 170°C и давлении 10 МПа в течение 10 минут.

Физико-механические показатели полученных композиций определяли на приборе РМИ-250.

Термостабильность исследуемых образцов нанокompозитов изучали на дериватографе марки Q-1500D фирмы MOM, Венгрия. Испытания проведены в атмосфере воздуха в динамическом режиме при нагреве образца 5 град·мин<sup>-1</sup> от 20 до 500°C, навеске 100 мг, чувствительности каналов ДТА – 250 мкВ, ТГ – 100, ДТГ – 1 мВ.

*Результаты и их обсуждение*

Получены нанокompозитные полимерные материалы на основе ПЭ с кобальтсодержащими нанонаполнителями. Исследованы физико-механические, теплофизические и термические свойства полученных нанокompозитов. Полученные данные представлены в таблицах 1 и 2.

**Таблица 1. Физико-механические показатели полученных нанокompозитов.**

Состав композиции (масс.%)	Предел прочности при разрыве $\sigma_p$ , МПа	Относительное удлинение $\epsilon_p$ , %	Теплостойкость по Вика, °C
ПЭ	11,39	400	130
ПЭ/НЧCoO (100/0,5)	10,94	450	134
ПЭ/НЧCoO (100/1,0)	12,45	500	138
ПЭ/НЧCoO (100/2,0)	10,79	440	133

Как видно из данных таблицы 1, введение в состав композиции 0,5–1,0 масс.% НЧCoO приводит к увеличению показателя прочности от 11,39 до 12,45 МПа и величины деформации при разрыве

композита от 400 до 500%. Увеличение концентрации НЧCoO более 1,0 масс.% ведет к снижению прочности композита (10,79 МПа) и величины деформации при разрыве композита (440%) что, вероятно, обусловлено агрегацией наночастиц, приводящей к формированию микродефектов в объеме полимерной матрицы.

Исследование теплостойкости по Вика полученных композиций показало, что введение в состав ПЭ нанонаполнителя НЧCoO (1,0 масс.%) приводит к увеличению показателя теплостойкости от 130 до 138°C. Увеличение или уменьшение количества НЧCoO ведет к снижению показателя теплостойкости, что обусловлено, вероятно, микродефектностью полученного композита.

На рис. 1, 2 представлены дифрактограммы РФА исходного ПЭ и ПЭ с кобальтсодержащим нанонаполнителем. Показаны рефлексы, соответствующие исходному ПЭ (рис. 1), и рефлексы, характерные для кобальтсодержащих наночастиц (рис. 2).

Термостабильность исследуемых образцов на основе ПЭ, содержащих НЧ оксида кобальта, оценивалась по величине энергии активации ( $E_a$ ) термоокислительной деструкции, рассчитанной методом двойного логарифмирования по кривой ТГ по методике [10], по температуре 10%-го ( $T_{10}$ ), 20%-го ( $T_{20}$ ) и 50%-го ( $T_{50}$ ) распада исследуемых образцов, а также по времени их полураспада –  $\tau_{1/2}$ . Полученные в результате дериватографических исследований данные приведены в таблице 2.

**Таблица 2. Термические свойства исследуемых образцов нанокompозитов.**

Состав композиции (масс.%)	$T_{10}$ , °C	$T_{20}$ , °C	$T_{50}$ , °C	$\tau_{1/2}$ , мин	$E_a$ , кДж/моль
ПЭ(100)	325	345	380	63,2	191,45
ПЭ/НЧCoO (100/0,5)	335	355	390	78,3	221,48
ПЭ/НЧCoO (100/1,0)	340	360	400	79,8	229,56
ПЭ/НЧCoO (100/2,0)	330	350	385	76,4	219,74

Commander Sample ID

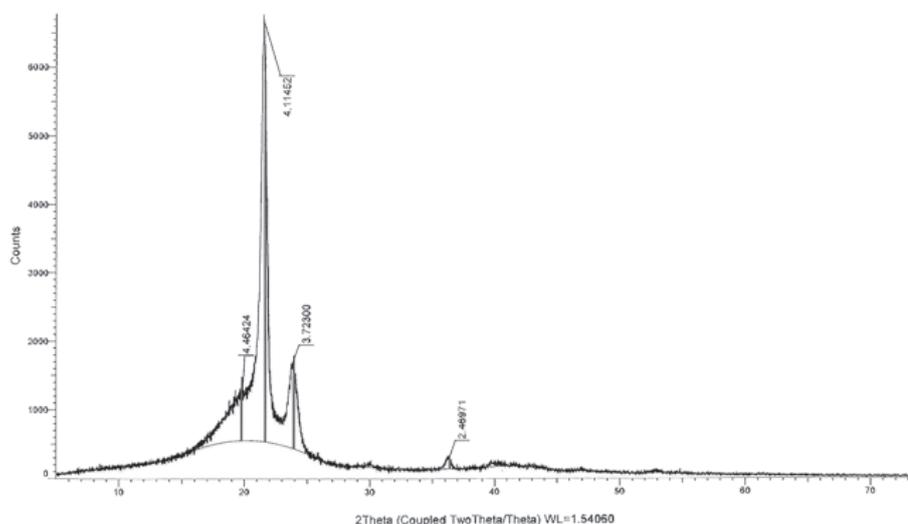


Рис. 1. Дифрактограмма исходного ПЭ.

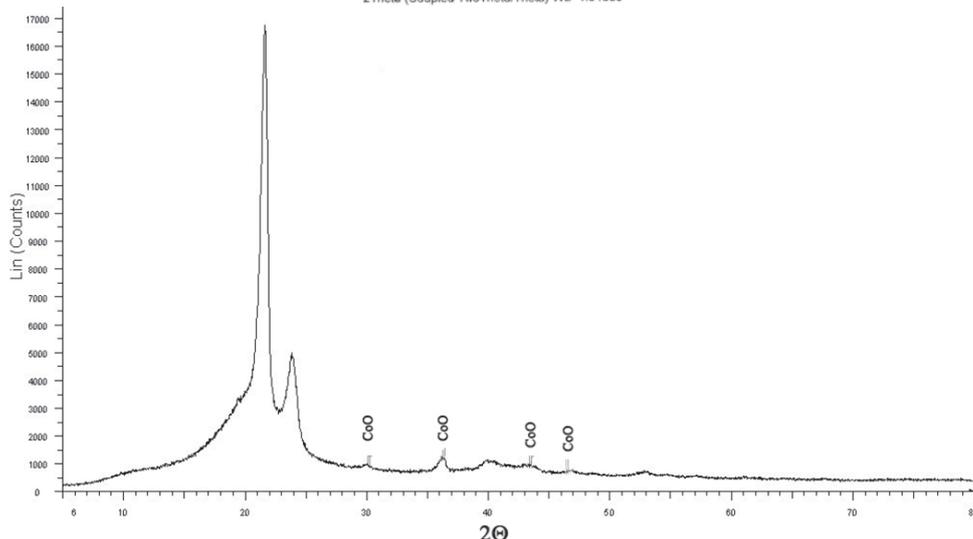


Рис. 2. Дифрактограмма ПЭ с кобальтсодержащим нанонаполнителем.

Показано, что введение НН, содержащего НЧ оксида кобальта, в состав ПЭ композиции способствует повышению температуры распада образцов:  $T_{10}$  – от 325 до 340°C,  $T_{20}$  – от 345 до 360°C,  $T_{50}$  – от 380 до 400°C, время полураспада ( $\tau_{1/2}$ ) увеличивается от 63,2 до 79,8 мин., энергия активации ( $E_a$ ) термоокислительной деструкции полученных нанокompозитов повышается от 191,45 до 229,56 кДж/моль. Дериватографические исследования показали, что введение НЧ оксида кобальта в состав композиции способствует улучшению термоокислительной стабильности полученных нанокompозитов.

Многочисленные экспериментальные данные по механическим, прочностным, релаксационным и другим свойствам смесей полимер–полимер, полимер–наполнитель находят объяснение в рамках представлений о наличии межфазного слоя [11].

На свойства полимерных композитов заметно влияет надмолекулярная структура полимера (размер сферолитов, степень кристалличности, наличие С=О групп и разных разветвлений и т.п.) и межфазное взаимодействие на границе раздела [12].

Используемые в работе металлсодержащие наночастицы, располагаясь в межфазном слое структурных элементов ПЭ, способствуют формированию в расплаве композиции гетерогенных центров зародышеобразования, которые в процессе ступенчатого охлаждения нанокompозита способствуют увеличению центров кристаллизации, приводящих в целом к улучшению процесса кристаллизации и формированию относительно мелкосферолитной структуры [13].

#### Выводы

Исследовано влияние наночастиц оксида кобальта, стабилизированных матрицей полиэтилена высокого давления, полученных механо-химическим методом, на свойства композитов на основе полиэтилена высокого давления.

Дифрактограммы РФА подтверждают наличие наночастиц оксида кобальта в составе композита на основе ПЭ.

Выявлено улучшение прочностных, деформационных показателей, а также термоокислительной стабильности полученных нанокompозитов, что, по-видимому, связано со структурным эффектом взаимодействия кобальтсодержащих наночастиц с полимерной матрицей.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что небольшие количества нанонаполнителей, вводимые в полимер, очевидно, играют роль структурообразователей – искусственных зародышей кристаллизации, что способствует возникновению в полимере мелкосферолитной структуры, характеризующейся улучшенными физико-механическими и термическими свойствами полученного нанокompозита.

#### Литература

1. Cubin S.P., Yurkov G.Yu., Kosobudsky I.D. Nanomaterials based on metal-containing nanoparticles in polyethylene and other carbon-chain polymers. *International Journal of Materials and Product Technology*. 2005. v. 23. no. 1–2. p. 2–25.
2. Юрков Г.Ю., Кондрашов С.В., Краев И.Д. Нанокompозиты на основе полиэтилена высокого давления и наночастиц кобальта: синтез, структура, свойства. // *Авиационные материалы и технологии*. 2014. №S2. с. 29–33.
3. Antipov E.M., Guseva M.A., Gerasin V.A., Korolev Yu.M., Rebrov A.V., Fischer H.R., Razumovskaya I.V. Структура и деформационное поведение нанокompозитов на основе ПЭ и модифицированных глини. // *Высокомолек. соед.* 2003. А. Т.45. №11. с. 1874–1884.
4. Савинова М.Е., Семенова Е.С., Соколова М.Д. Исследование физико-механических свойств ПЭ80Б, модифицированного наошпинелью магния и цеолитами. // *Электр. науч. журн. Нефтегазовое дело*. 2011. №6. с. 328–333.
5. Курбанова Н.И., Гулиева Т.М., Ищенко Н.Я. Получение и исследование свойств нанокompозитов на основе полиэтилена высокого давления с металлсодержащими нанонаполнителями. // *Перспективные материалы*. 2020. №2. с. 48–54.
6. Суздаев И.П., Суздаев П.И. Нанокластеры и нанокластерные системы. // *Успехи химии*, 2001, Т. 70, №3, С. 203–240.
7. Михайлин Ю.А. Полимерные нанокompозиционные материалы. // *Полимерные материалы*. 2009. №7. с. 10–13.
8. Joseph H. Koo. *Polymer nanocomposites. Processing, characterization and applications*. New York: McGraw-Hill. Nanoscience and Technology Series. 2006. 289 p.
9. E.B. Zeynalov, N.I. Kurbanova, N.A. Mirzoeva, A.I. Dunyamaliyeva, N.Ya. Ichenko Obtaining a polyethylene composition containing metal nanoparticles. 6th International Caucasian Symposium on Polymers & Advanced Materials. Georgia, Batumi. 2019. 17–20 July. p. 116.
10. Практикум по химии и физике полимеров. / Под ред. В.Ф. Куренкова. М.: Химия, 1990.
11. Помогайло А.Д. Молекулярные полимер–полимерные композиции. Синтетические аспекты // *Успехи химии*. 2002. т. 71, №1, с. 5–38.
12. Кахраманлы Ю.Н. Несовместимые полимерные смеси и композиционные материалы на их основе. Баку: Элм, 2013. 152 с.
13. Кулезнев В.Н. Смеси и сплавы полимеров. Конспект лекций. СПб.: Научные основы технологии. 2013. 216 с.