

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

*Н.И. КУРБАНОВА, С.К. РАГИМОВА, Т.М. ГУЛИЕВА*

*N.I. KURBANOVA, S.K. RAGIMOVA, T.M. GULIYEVA*

Институт полимерных материалов НАН Азербайджана, Сумгайыт, Азербайджан  
Institute of Polymer Materials of Azerbaijan National Academy of Sciences, Sumgait, Azerbaijan  
kurbanova.nushaba@mail.ru; ipoma@science.az

Исследовано влияние наночастиц оксида никеля, 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:* никельсодержащие наночастицы, нанокompозиты, полиэтилен высокого давления, физико-механические и термические свойства, РФА и ДТА анализы

The effect of nickel nanoparticles stabilized by a polyethylene matrix on the physical-mechanical and thermal properties of nanocomposites based on high-pressure polyethylene was studied by 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:* nickel-containing nanoparticles, nanocomposites, high pressure polyethylene, physical-mechanical and thermal properties, XRD and DTA analyzes

DOI: 10.35164/0554-2901-2023-7-8-6-8

### *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 d-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]. Метод введения нанонаполнителя в расплаве полимеров является наиболее предпочтительным и удобным для применения в современной промышленности. Он позволяет получать нанокompозитные полимеры широкому кругу производителей, что делает этот метод перспективным и экономически выгодным [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 макронаполнителями. 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 никельсодержащие наночастицы, стабилизированные полимерной матрицей полиэтилена высокого давления, полученные механо-химическим способом (НЧNiO). 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 никельсодержащим 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, навески 100 мг, чувствительности каналов ДТА – 250 мкВ, ТГ – 100, ДТГ – 1 мВ.

*Результаты и их обсуждение*

Получены нанокompозитные полимерные материалы на основе ПЭ с никельсодержащими 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, °С
ПЭ	11,39	400	130
ПЭ/НЧNiO (100/0,3)	9,82	584	135
ПЭ/НЧNiO (100/0,5)	11,94	732	140
ПЭ/НЧNiO (100/1,0)	10,45	680	138
ПЭ/НЧNiO (100/2,0)	8,96	540	133

Как видно из данных табл.1, введение в состав композиции 0,3–0,5 масс.% НЧNiO приводит к увеличению показателя проч-

ности от 11,39 до 11,94 МПа и величины деформации при разрыве композита от 400 до 732%. Увеличение концентрации НЧNiO более 1,0 масс.% ведет к снижению прочности композита (10,45 МПа) и величины деформации при разрыве композита (680%) 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 НЧNiO (0,5 масс.%) приводит к увеличению показателя теплостойкости от 130 до 140°C. Увеличение или уменьшение количества НЧNiO ведет к снижению показателя теплостойкости, что обусловлено, вероятно, микродефектностью полученного композита.

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

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

Введение НН, содержащего НЧ оксида никеля, 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 425°C, время полураспада ( $t_{1/2}$ ), увеличивается от 63,2

Commander Sample ID

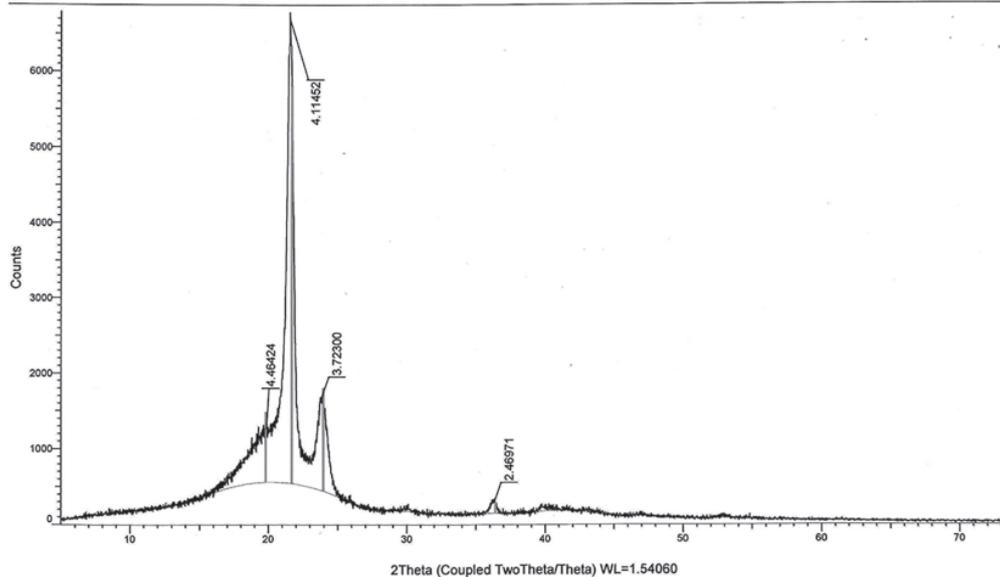


Рис. 1. Дифрактограмма исходного ПЭ.

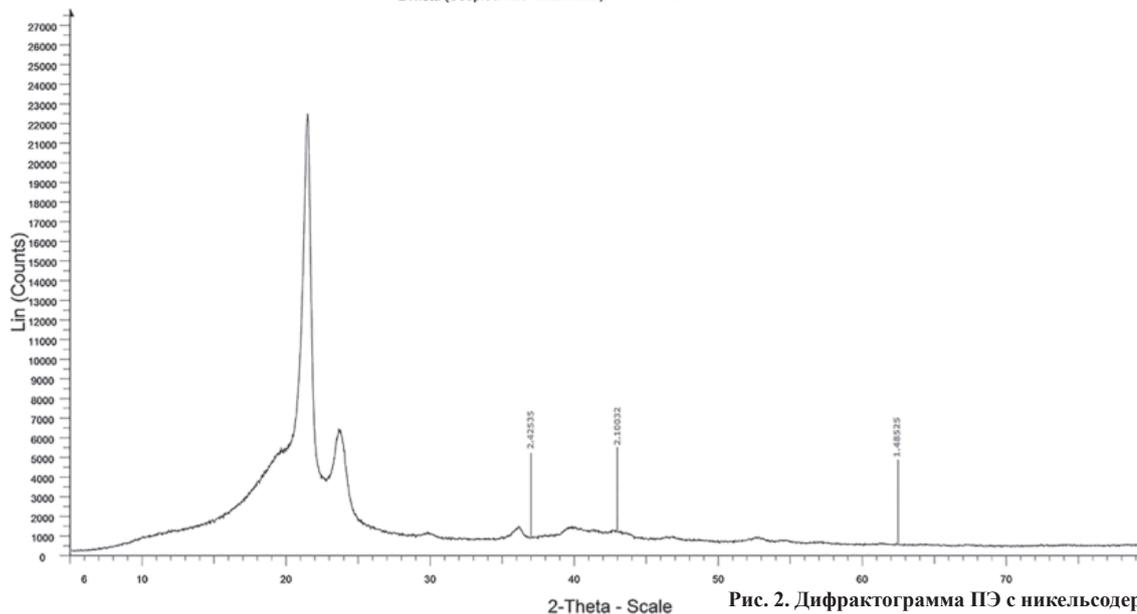


Рис. 2. Дифрактограмма ПЭ с никельсодержащим нанонаполнителем.

до 81,3 мин., энергия активации ( $E_a$ ) термоокислительной деградации полученных нанокомпозитов повышается от 129,45 до 235,73 кДж/моль. Дериватографические исследования показали, что введение НЧ оксида никеля в состав композиции способствует улучшению термоокислительной стабильности полученных нанокомпозитов.

**Таблица 2. Термические показатели исследуемых образцов нанокомпозитов**

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	129,45
ПЭ/НЧNiO (100/0,3)	330	340	390	74,5	174,51
ПЭ/НЧNiO (100/0,5)	340	360	425	81,3	235,73
ПЭ/НЧNiO (100/1,0)	335	355	400	79,8	191,56
ПЭ/НЧNiO (100/2,0)	330	350	385	76,4	185,74

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

#### Выводы

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

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

Выявлено улучшение прочностных, деформационных показателей, а также термоокислительной стабильности полученных нанокомпозитов, что, по-видимому, связано со структурным эффектом взаимодействия никельсодержащих 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 нанокомпозита.

#### Литература

- 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.
- Юрков Г.Ю., Кондрашов С.В., Краев И.Д. Нанокомпозиты на основе полиэтилена высокого давления и наночастиц кобальта: синтез, структура, свойства. // *Авиационные материалы и технологии*. 2014. №S2. с. 29–33.
- 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 нанокомпозитов на основе ПЭ и модифицированных глин. // *Высокомолек. соед.* 2003. А. Т.45. №11. с. 1874–1884.
- 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.
- Курбанова Н.И., Гулиева Т.М., Ищенко Н.Я. Получение и исследование свойств нанокомпозитов на основе полиэтилена высокого давления с металлосодержащими нанонаполнителями. // *Перспективные материалы*. 2020. №2. с. 48–54.
- Суздаев И.П., Суздаев П.И. Нанокластеры и нанокластерные системы. // *Успехи химии*, 2001, Т. 70, №3, С. 203–240.
- Михайлин Ю.А. Полимерные нанокомпозиционные материалы. // *Полимерные материалы*. 2009. №7. С. 10–13.
- Joseph H. Koo. *Polymer nanocomposites. Processing, characterization and applications*. New York: McGraw-Hill. Nanoscience and Technology Series. 2006. 289 p.
- 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.
- Практикум по химии и физике полимеров. /Под ред. В.Ф.Куренкова. М.: Химия, 1990. 299.
- Помогайло А.Д. Молекулярные полимер-полимерные композиции. Синтетические аспекты // *Успехи химии*. 2002. т. 71, №1, с. 5–38.
- Кахраманлы Ю.Н. Несовместимые полимерные смеси и композиционные материалы на их основе. Баку: Элм, 2013. 152 с.
- Кулзнев В.Н. Смеси и сплавы полимеров. Конспект лекций. СПб.: Научные основы технологии. 2013. 216 с.