

Исследование свойств нанокompозитных полимерных материалов на основе полиэтилена высокого давления с медьсодержащим нанопополнителем

Н. И. Курбанова, Э. Н. Гусейнова, А. М. Кулиев,
Р. В. Алиева, Ш. Р. Багирова

Исследовано влияния наночастиц меди на прочностные, реологические, термические и теплофизические свойства полиэтилена высокого давления методами рентгенофазового анализа (РФА), дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравиметрического анализа (ТГА). Показано, что введение наночастиц приводит к увеличению прочностных и реологических свойств и термостабильности нанокompозитов и позволяет интерпретировать "ложные" пики, характеризующие процессы термической и термоокислительной деструкции, а также сублимации продуктов деструкции

Ключевые слова: нанокompозиты, наночастицы меди, полиэтилен(ПЭ), ДСК-ТГА-анализ, РФА-анализ.

Введение

Одним из наиболее перспективных направлений развития современной науки является нанотехнология — получение и использование материалов имеющих в составе наночастицы.

Значительное внимание, уделяемое наноматериалам, вызвано, как минимум, двумя причинами. Во-первых, уменьшение размера является традиционным способом улучшения таких свойств материала, как каталитическая активность и активность в твердофазных реакциях. Во-вторых, выявлены уникальные физические свойства наноматериалов, в первую очередь магнитные и электрофизические [1–3].

Развитие нанотехнологий открыло возможность проведения исследований в области композиционных наноматериалов и в настоящее время позволило перейти к созданию и использованию перспективных полимерных материалов для сенсоров, катализа, нанoeлектроники и др. [4–6].

Известно, что для улучшения эксплуатационных характеристик пластмасс применяют наполнители в количестве 30–50 масс.%. Наполненные пластмассы используют, главным образом, как конструкционный материал [7].

В современном мире различные виды полимерных композиционных материалов на основе нанопополнителей активно вытесняют традиционные материалы [8].

Полимерные нанокompозиты могут быть получены методом *in situ*, то есть путем полимеризации мономера в присутствии предварительно диспергируемого в реакционной среде нанопополнителя [9]. Метод введения нанопополнителя в расплаве полимеров является более предпочтительным. Этот метод наиболее удобен для применения в современной промышленности. Он позволяет получать нанокompозитные полимеры широкому кругу производителей, что делает этот метод перспективным и экономически выгодным [10].

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 макропополнителями. Введение в полиэтилен даже небольшого количества

наноразмерного наполнителя может существенно изменить физические свойства, улучшить барьерные качества, повысить термостойкость, электропроводность и др. [11 – 13].

Использование наночастиц металлов переменной валентности (медь, кобальт, никель и др.) в полимерах позволяет получать принципиально новые материалы, которые находят широкое применение в радио- и оптоэлектронике в качестве магнитных, электропроводящих и оптических сред [5, 12, 13].

Цель работы — получение и исследование свойств нанокompозитного полимерного материала на основе полиэтилена высокого давления с применением в качестве нанонаполнителя металлосодержащих наночастиц, стабилизированных на полимерной матрице.

Материалы и методы исследования

Для получения нанокompозитного полимерного материала использован полиэтилен высокого давления марки 15803-020 (ПЭ), в качестве нанонаполнителя (НН) — медьсодержащие наночастицы, стабилизированные на полимерной матрице акрилонитрилбутадиенового термопласта (АБС). Содержание наночастиц 3,9 масс. %, размер — 11 – 15 нм, степень кристалличности — 25 – 45% [11, 13].

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

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

Термические и теплофизические свойства полученных композиций исследованы методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравиметрического анализа (ТГА) на приборе TG-DSC/DTA фирмы NETZSH модели STA 449 F 3 Jupiter.

Рентгенофазовый анализ (РФА) полученных композиций проведен на приборе “D2 Phaser” фирмы Bruker.

Результаты и их обсуждение

Получены нанокompозитные полимерные материалы на основе ПЭ с медьсодержащим НН. Соотношение исходных компонентов, масс. %: ПЭ/НН = 100/(0,3; 1,0; 3,0).

Исследованы физико-механические, реологические, теплофизические и термические свойства полученных нанокompозитов.

В табл. 1 представлены физико-механические и реологические показатели композиционных материалов.

Как видно из данных табл. 1, введение в состав композиции 0,3 – 1,0 масс. % НН приводит к некоторому росту показателя прочности от 10,2 до 10,7 МПа. Увеличение концентрации НН более 1,0 масс. % ведет к снижению прочности композита (9,7 МПа), что, вероятно, обусловлено агрегацией наночастиц, приводящей к формированию микродефектов в объеме полимерной матрицы. Повышение концентрации НН приводит к снижению величины деформации при разрыве композита, что, по-видимому, связано с блокированием подвижности сегментов полимера наночастицами на наноуровне.

Исследование теплостойкости по Вика полученных композиций показало, что введение в состав ПЭ нанонаполнителя приводит к увеличению показателя теплостойкости от 102 до 112 °С. При этом введение 0,3 масс.% НН приводит к росту показателя теплостойкости до 112 °С, дальнейшее повышение количества НН ведет к снижению показателя теплостойкости, что обусловлено, вероятно, микродефектностью полученного композита. В то же время, увеличение содержания НН (1 – 3 масс. %) способствует увеличению показателя текучести расплава (ПТР) до 5,7 (1 масс.%) и 8,5 г/10 мин (3 масс.%), что свидетельствует об улучшении текучести композиции и возможности переработки ее путем литья под давлением.

На рис. 1 представлены дифрактограммы РФА исходного ПЭ и ПЭ с медьсодержащим НН. Показаны рефлексы, соответствующие исходному ПЭ: d_{hkl} 4,11616; 3,73572; 2,97165; 2,48033; 2,34787; 2,25572;

Таблица 1

Физико-механические и реологические показатели полученных нанокompозитов

Состав композиции (масс. %) ПЭ/НН	Предел прочности при разрыве, МПа	Относительное удлинение, %	Теплостойкость по Вика, °С	Показатель текучести расплава, ПТР, г/10 мин
100/0	10,2	500	102	1,3
100/0,3	10,7	312	112	5,6
100/1,0	10,6	286	110	5,7
100/3,0	9,7	212	108	8,5

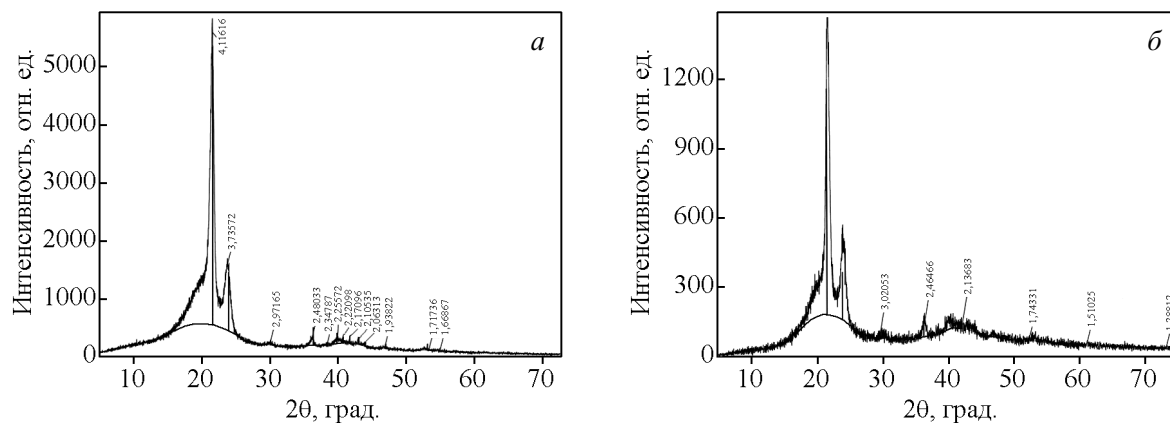


Рис. 1. Дифрактограммы РФА: *a* – исходный ПЭ, *б* – наноккомпозит на основе ПЭ с медьсодержащими наночастицами.

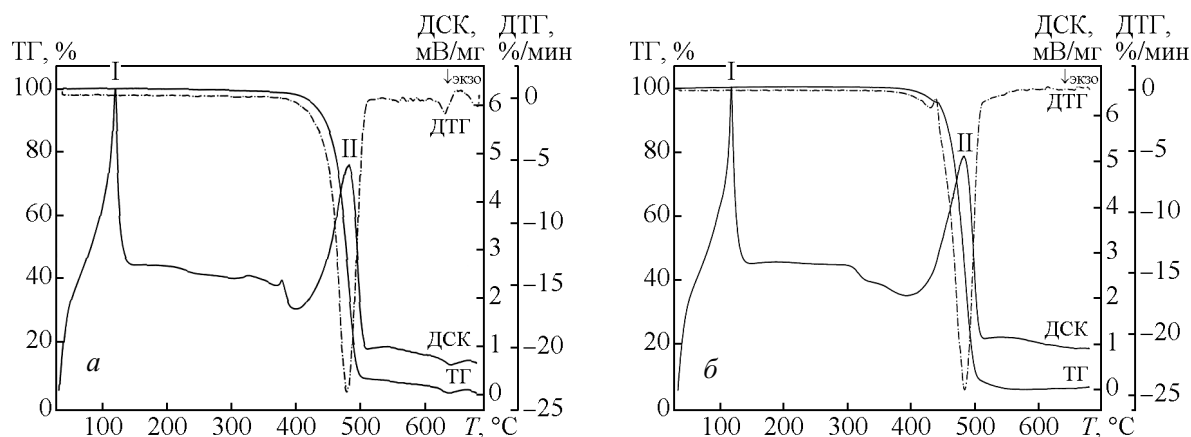


Рис. 2. Зависимость теплового потока (мВ/мг), потери массы (%) и скорости потери массы (%/мин) от температуры для: *a* – исходного ПЭ, *б* – наноккомпозита на основе ПЭ с медьсодержащими наночастицами при нагревании в атмосфере воздуха.

2,22098; 2,17096; 2,10536; 2,06313; 1,93822; 1,71736; 1,66867 Å (рис. 1*a*) и рефлексы, характерные для медьсодержащих наночастиц (I): d_{hkl} 3,02053; 2,46466; 2,13683; 1,74331; 1,51025; 1,28812 Å (рис. 1*б*), что соответствует по картотеке ASTM d_{hkl} оксиду меди (I). [d-Spacings (20) – 01-071-3645 (Fixed Slit Intensity) — Cu $K_{\alpha 1}$ 1,54056 Å. Entry Date: 11/19/2008 Last Modification Date: 01/19/2011].

Исследованы теплофизические и термические свойства полученных наноккомпозитов с применением комбинированного термического анализа, включающего методы ДСК и ТГА.

Некоторые трудности термического анализа возникают в тех случаях, когда различные процессы, связанные с выделением или поглощением энергии, протекают одновременно и накладываются друг на друга.

Как известно, термоокислительная деструкция открытой системы представляет собой комбинацию

трех процессов, сопровождающихся тепловыми эффектами [14]:

$$Q_{\Sigma} = -Q_D + Q_O - Q_S,$$

где Q_{Σ} — суммарный тепловой эффект, $-Q_D$ — эндотермический эффект деструкции (разрушения) цепей; Q_O — экзотермический эффект окисления цепей и продуктов термодеструкции; $-Q_S$ — эндотермический эффект сублимации или испарения продуктов деструкции.

В соответствии с вышеуказанным уравнением конкуренция эндотермического эффекта возгонки, или сублимации продуктов деструкции с экзотермическим процессом окисления может приводить к формированию кажущихся или “ложных” пиков.

В [14] было показано, что введение наночастиц в полимер приводит к удерживанию продуктов термодеструкции, то есть наночастица играет роль, “ловушки” свободных радикалов, образующихся при деструкции.

На рис. 2 представлены результаты ДСК – ТГА-анализа образцов исходного ПЭ и ПЭ с медьсодержащим НН.

Как видно из рис. 2а, на кривой ДСК исходного ПЭ первый эндотермический пик I соответствует температуре плавления ($T_{пл}$) ПЭ при 116 °С. Далее до 140 °С происходит резкий переход от выделения тепла к его поглощению (резкий экзотермический пик). При $T = 380$ °С появляется “ложный” пик соответствующий эндотермическому процессу, однако, экзотермические процессы связанные с окислением цепей латентного характера происходят до $T = 400$ °С. При 400 °С происходят потери массы, и при этой температуре начинается мощный эндотермический процесс сублимации продуктов деструкции, достигающий максимума при 480 °С (пик II). Скорость потери массы на термограмме ТГА также достигает максимума при 480 °С. Примерно в середине процесса термоокислительной деструкции происходит резкий переход от выделения тепла к его поглощению (появляется резкий эндотермический пик) при 510 °С с постепенным затуханием процесса вплоть до полного выхода продуктов деструкции из экспериментальной ячейки.

На рис. 2б представлены кривые термоокислительной деструкции для ПЭ с медьсодержащим НН.

Как видно из рис. 2б, на кривой ДСК первый эндотермический пик I соответствует $T_{пл}$ ПЭ при 128 °С. Далее до 140 °С происходит резкий переход от выделения тепла к его поглощению (резкий экзотермический пик) и до 300 °С наблюдается баланс конкурирующих процессов, а от 300 до 400 °С — плавная экзотермическая кривая. “Ложный пик” при 380 °С, который появился в результате наложения эндо-, экзотермических процессов исчез, что объясняется тем, что наночастицы оксида меди (I) играют роль “ловушки” свободных радикалов, образующихся при деструкции [14]. Потери массы начинаются при 450 °С, а при 400 °С — мощный эндотермический процесс сублимации продуктов деструкции, достигающий максимума при 490 °С (пик II) скорость потери массы на термограмме ТГА также достигает максимума при 490 °С. Далее все происходит аналогично исходному ПЭ.

Необходимо отметить, что все термограммы ДСК – ТГА имели одинаковый характер для всех условий испытаний и всех образцов ПЭ.

Исследование теплофизических и термических свойств полученных нанокompозитов показало, что введение НН, содержащего наночастицы оксида меди (I) в состав ПЭ способствует увеличению $T_{пл}$ композиции от 116 до 128 °С. Наряду с этим повышается термоокислительная стабильность полученного

полимерного нанокompозита. Температура начала термоокислительной деструкции увеличивается от 400 до 450 °С.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что небольшие количества НН (0,3 – 1,0 масс. %), вводимые в полимер, очевидно, играют роль структурообразователей — искусственных зародышей кристаллизации, что способствует возникновению в полимере мелкосферолитной структуры, характеризующейся улучшенными физико-механическими, реологическими и термическими свойствами полученного нанокompозита [7].

Выводы

Получены новые нанокompозиты на основе полиэтилена высокого давления с применением нанонаполнителя с медьсодержащими наночастицами, стабилизированные на матрице АБС, обладающие улучшенными прочностными показателями и высокими значениями показателя текучести расплава, что свидетельствует о возможности переработки ее путем литья под давлением.

Согласно данным РФА используемый в работе наполнитель содержит наночастицы оксида меди (I).

Проведенный теплофизический и термический анализ полученных нанокompозитов с применением совмещенного ДСК – ТГА метода позволил интерпретировать “ложный” пик, характеризующий процессы термической и термоокислительной деструкции, а также сублимации продуктов деструкции. Показано, что введение медьсодержащих наночастиц в ПЭ приводит к увеличению $T_{пл}$ от 116 до 128 °С. Температура начала термоокислительной деструкции возрастает от 400 до 450 °С, что свидетельствует о высокой термостойкости полученного нанокompозита.

Литература

1. Губин С.П. Что такое наночастицы? Тенденции развития нанохимии и нанотехнологии. Рос.хим.журн., 2000, XLIV, № 6, с. 23 – 31.
2. Помогайло А.Д. Полимер — иммобилизованные наноразмерные и кластерные частицы металлов. Успехи химии, 1997, № 8, с. 750 – 753
3. Суздаев. И.П., Суздаев П.И. Нанокластеры и нанокластерные системы. Успехи химии, 2001, т. 70, № 3, с. 203 – 240.
4. Помогайло А.Д. Гибридные полимер-неорганические нанокompозиты. Успехи химии, 2000, т. 6, № 1, с. 60 – 89.
5. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. М.: Химия, 2000, 672 с.

- Третьяков А.О. Полимерные нанокompозиты — материалы XXI века. Оборудование и инструменты для профессионалов, 2003, № 2 (37), с. 18 – 20.
- Энциклопедия полимеров. М.: Совет. Энциклопедия. 1974, т. 2, с. 328.
- Фостер Л. Нанотехнологии. Наука, инновации и возможности. М.: Техносфера, 2008, 352 с.
- Антипов Е.М., Баранников А.А., Герасин В.А. и др. Структура и деформационное поведение нанокompозитов на основе ПЭ и модифицированных глин. Высокомол. соед., 2003. А, т. 45, № 11, с. 1874 – 1884.
- Савинова М.Е., Семенова Е.С., Соколова М.Д. Исследование физико-механических свойств ПЭ80Б, модифицированного нанощпинелью магния и цеолитами. Электр. научн. журн. Нефтегазовое дело, 2011, № 6, с. 328 – 333.
- Алиева Р.В., Азизов А.Г., Кахраманов Н.Т. и др. Способ получения металл-полимерных нанокompозитов. Пат. I 20110058. Az. 2011. Бюлл. №3. 2011.
- Gubin 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.
- Алиева Р.В. Cu-содержащие нанокompозиты на основе привитых сополимеров полистирола с метакриловой кислотой. Перспективные материалы, 2011, № 12, с. 27 – 31
- Гинзбург Б.М. Влияние сублимации продуктов деструкции на вид термограмм ДСК полимерных материалов. Высокомолек. соед. А, 2012, т. 54, № 3, с. 448 – 454.
- Pomogaylo A.D. Gibrnidnye polimer-neorganicheskie nanokompозиты [Hybride polymer — inorganic nanocomposites]. *Uspekhi khimii — Russian chemical reviews*, 2000, vol. 69, no.1, pp. 60 – 89.
- Pomogaylo A.D., Rosenberg A.S., Uflyand I.E. *Nanochastitsy metallov v polimerakh* [Nanoparticles of metals in polymers]. Moscow, Khimiya Publ., 2000, 672 p.
- Tretyakov A.O. Polimernye nanokompозиты — materialy XXI veka [Polymer nanocomposites – materials of XXI century]. *Oborudovaniye i instrumenty dlya professionalov — Equipment and instruments for professionals*, 2003, no. 2(37), pp. 18 – 20.
- Enziklopediya polimerov* [Encyclopaedia of polymers]. Moscow, Soviet Encyclopedia Publ., 1974, vol. 2, 328 p.
- Foster L.E. *Nanotechnology: Science, Innovation, and Opportunities*. Prentice Hall Publ., 2005, 336 p.
- Antipov E.M., Barannikov A.A., Gerasin V.A. et al. Srukturna u deformazionnoye povedeniye nanokompозитov na osnove PE i modifizirovannykh glin [Structure and deformation behaviour of nanocomposites on the basis of PE and modified clays]. *Vysokomolekulyarnye soedineniya — Polymer science. Series A*, 2003, vol. 45, no. 11, pp. 1874 – 1884.
- Savinova M.E., Semenova E.S., Sokolova M.D. Issledovaniye fiziko-mekhanicheskikh svoystv ПЕ 80 В, modifizirovannogo nanoshpinelyu magniya i zeolitami. [Study of physical and mechanical properties PE80B modified by nanoshpinel of magnesium and by zeolites]. *Electronic scientific journal. Neftegazovoye delo — Oil and gas business*. 2011, no. 6, pp. 328 – 333.
- Alieva R.V., Azizov A.H., Kakhramanov N.T. et al. Method for producing a metal-polymer nanocomposites. Pat. Az. I20110058, 2011, Bulletin no. 3.
- Gubin 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, vol. 23, no. 1 – 2, pp. 2 – 25.
- Alieva R.V. Cu-soderzhashchiye nanokompозиты na osnove privitykh sopolimerov polistirola s metakrilovoy kislotoy [Cu-containing nanocomposites on basis of polystyrene graft copolymers with methacrylic acid]. *Perspektivnye materialy — Advanced materials*, 2011, no. 12, pp. 27 – 31.
- Ginzburg B.M. Vliyaniye sblimazii produktov destrukzii na vid termogramm DSK polymernykh materialov [Influence of sublimation of destruction products on the pattern of DSC thermograms of polymeric materials]. *Vysokomolekulyarnye soedineniya — Polymer science. Series A*, 2012, vol. 54, no. 3, pp. 448 – 454.

References

Статья поступила в редакцию 10.02.2014 г.

Курбанова Нушаба Исмаил кызы — Институт полимерных материалов Национальной АН Азербайджана (г. Сумгайыт, Азербайджан, Az5004, ул. С.Вургун, 124), доктор химических наук, ведущий научный сотрудник, специалист в области разработки композиционных материалов, а также нанокompозитов, на основе эластомеров и термопластов и их бинарных смесей. E-mail: ipoma@science.az.

Кулиев Азер Мамед оглы — Институт полимерных материалов Национальной АН Азербайджана (г. Сумгайыт), кандидат технических наук, старший научный сотрудник, специалист в области разработки композиционных материалов на основе эластомеров и термопластов. E-mail: ipoma@science.az.

Гусейнова Зульфира Неймат кызы — Институт полимерных материалов Национальной АН Азербайджана (г.Сумгайыт), кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник, специалист в области разработки композиционных материалов на основе термопластов. E-mail: ipoma@science.az.

Алиева Рейхан Вели кызы — Институт нефтехимических процессов им. Ю.Г.Мамедалиева Национальной АН Азербайджана (г. Баку, Азербайджан, Az1025, пр. Ходжалы, 30), доктор химических наук, заведующая лабораторией, специалист в области разработки металл-содержащих нанокompозитов. E-mail: aztea_nkpi@box.az.

Багирова Шафаг Рза кызы — Институт нефтехимических процессов им. Ю.Г.Мамедалиева Национальной АН Азербайджана (г.Баку), научный сотрудник, специалист в области синтеза металлсодержащих нанокompозитов. E-mail: aztea_nkpi@box.az.

Properties of nanocomposite polymer materials on base of high-density polyethylene with copper-content filler

**N. I. Kurbanova, Z. N. Guseynova, A. M. Kuliyeu,
R. V. Aliyeva, Sh. R. Bagirova**

The influence of copper nanoparticles on strength, rheological, thermal and heat-physical properties of the industrial polyethylene (PE) has been investigated by X-ray analysis (XRF) of diffraction patterns. The analysis of thermograms of differential scanning calorimetry (DSC) due to simultaneously preparing data of thermogravimetric analysis (TGA) has been carried out. It has been shown that an introduction of nanoparticles leads to the increase of strength and rheological properties and thermal stability of nanocomposites and allows to interpret "false" peaks characterizing processes of thermal and thermooxidative destruction and also sublimation of destruction products.

Key words: nanocomposites, copper nanoparticles, polyethylene (PE), DSC-TGA-analysis, X-ray analysis (XRF)

Kurbanova Nushaba Ismail — Institute of Polymer Materials of Azerbaijan National Academy of Sciences (Az5004, S.Vurgun Str, 124, Sumgayit, Azerbaijan), leading research worker, Dr Sci (Chem), Specialist in the field of development of composition materials and nanocomposites based on elastomers and thermoplastics and their binary mixtures. E-mail: ipoma@science.az.

Huseynova Zulfira Nemat — Institute of Polymer Materials of Azerbaijan National Academy of Sciences, Sumgait, Ph.D, leading research worker. Specialist in the field of development of composition materials based on elastomers and thermoplastics. E-mail: ipoma@science.az.

Kuliev Azer Mamed — Institute of Polymer Materials of Azerbaijan National Academy of Sciences, Sumgait, Ph.D, senior research worker. Specialist in the field of development of composition materials based on elastomers and thermoplastics. E-mail: ipoma@science.az.

Alieva Reyhan Veli — Institute of Petrochemical Processes of Azerbaijan National Academy of Science (Az1025, Khojaly ave, 30, Baku, Azerbaijan), Dr Sci (Chem), head of laboratory, specialist in the field of development metal-containing nanocomposites. E-mail: azmea_nkpi@box.az.

Bagirova Shafag.Rza — Institute of Petrochemical Processes of Azerbaijan National Academy of Science, Baku, research worker. Specialist in the field of synthesis of metal-containing nanocomposites. E-mail: azmea_nkpi@box.az.