

# Свойства композитов на основе изотактического полипропилена и полиэтилена высокого давления с медьсодержащими нанонаполнителями

Н. И. Курбанова, Т. М. Гулиева, Н. Я. Ищенко

Исследовано влияние добавок нанонаполнителей (НН), содержащих наночастицы (НЧ) оксида меди, стабилизированные полимерной матрицей малеинизированного полиэтилена (МПЭ), полученные механо-химическим методом, на особенности свойств композитов на основе изотактического полипропилена (ПП) и полиэтилена высокого давления (ПЭ) методами рентгенофазового (РФА) и термогравиметрического (ТГА) анализов. Выявлено улучшение прочностных, деформационных и реологических показателей, а также термоокислительной стабильности полученных нанокомпозитов, что, по-видимому, связано с синергетическим эффектом взаимодействия медьсодержащих наночастиц с ангидридными группами МПЭ. Показано, что нанокомпозиты на основе ПП/ПЭ/НН можно обрабатывать как методом прессования, так и методами литья под давлением и экструзией, что расширяет сферы его применения.

**Ключевые слова:** изотактический полипропилен (ПП); полиэтилен (ПЭ); медьсодержащие нанонаполнители; малеинизированный полиэтилен (МПЭ); физико-механические свойства; РФА, ТГА анализы.

DOI: 10.30791/1028-978X-2020-9-59-64

## Введение

Известно, что для направленного улучшения свойств полипропилена (ПП) широко применяют метод модификации, заключающийся в создании полимер – полимерных композиций [1].

Известно, что изотактический полипропилен (ПП) и полиэтилен высокого давления (ПЭ) — несмешивающиеся полиолефины. Для улучшения их совместимости необходимо наличие в их составе функциональных групп или введение в состав композиции нанонаполнителей, являющихся межфазной добавкой, и способствующих также повышению эксплуатационных свойств полученных материалов [1 – 5].

Использование дисперсных нанонаполнителей позволяет управлять структурой и свойствами материалов за счет зародышеобразующих и ориентационных эффектов, изменения конформации макромолекул, их химического связывания с по-

верхностью наночастиц и “залечивания” дефектов структуры [6, 7].

Развитию исследований о наноразмерных и кластерных металлсодержащих частицах в матрицах полимеров во многом способствовало создание металлополимерных композиционных материалов, обладающих специфическими физико-механическими и эксплуатационными свойствами: повышенной тепло- и электропроводностью, высокой магнитной восприимчивостью, способностью экранировать ионизирующее излучение и др. [8 – 10].

Известно, что использование наночастиц переходных металлов (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 [11, 12].

Цель настоящей работы — получение и исследование структуры и свойств композитов на основе

ПП и ПЭ с металлсодержащими нанонаполнителями (НН) (наноксидом меди (I)), стабилизированных полимерной матрицей.

### Экспериментальная часть

В работе использованы: изотактический ПП “Каплен” (Россия) марки 01 030: с молекулярной массой  $\sim (2 - 3) \cdot 10^5$ , индексом полидисперсности 4,5, пределом текучести расплава (ПТР)  $2,3 - 3,6 \text{ г} \cdot 10^{-1} \text{ мин}$  ( $T = 190 \text{ }^\circ\text{C}$ , груз 2,16 кг); ПЭ высокого давления марки 15803-020 (ПЭ),  $\rho = 0,917 - 0,921 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ , ПТР  $1,5 - 2,5 \text{ г} \cdot 10^{-1} \text{ мин}$  ( $T = 190 \text{ }^\circ\text{C}$ , груз 2,16 кг).

В качестве НН использовали наночастицы (НЧ) оксида меди (I) —  $\text{Cu}_2\text{O}$ , стабилизированные полимерной матрицей малеинизированного полиэтилена высокого давления фирмы “Олента” (Россия), полученные механо-химическим методом в расплаве полимера. Содержание наночастиц 5 масс. %, размер  $25 \pm 1,0 \text{ нм}$ , степень кристалличности 35 – 45 % [13]. Соотношение компонентов композиции, масс. %: ПП/ПЭ/НН = 50/50/(0,3; 0,5; 1,0).

Нанокompозитные полимерные материалы получены смешиванием ПП и ПЭ с медьсодержащим нанонаполнителем на лабораторных вальцах при температуре 160 – 165  $^\circ\text{C}$  в течение 15 мин. Для проведения механических испытаний полученные смеси прессовали в виде пластин толщиной 1 мм при 190  $^\circ\text{C}$  и давлении 10 МПа в течение 10 мин.

Физико-механические показатели полученных композиций измеряли на приборе РМИ-250. ПТР определяли на приборе ИИРТ при  $T = 190 \text{ }^\circ\text{C}$ , груз 5,0 кг.

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

Термостабильность исследуемых образцов нанокompозитов изучали на дериватографе мар-

ки Q-1500D фирмы MOM (Венгрия). Испытания проведены в атмосфере воздуха в динамическом режиме при нагреве образца (навески 100 мг) со скоростью 5 град·мин<sup>-1</sup> от 20 до 500  $^\circ\text{C}$ , чувствительности каналов ДТА — 250 мкВ, ТГ — 100, ДТГ — 1 мВ.

### Результаты и их обсуждение

Получены нанокompозитные полимерные материалы на основе ПП/ПЭ с медьсодержащим нанонаполнителем. Соотношение исходных компонентов (масс. %): ПП/ПЭ/НН = 50/50/(0; 0,3; 0,5; 1,0).

Исследованы физико-механические, реологические, теплофизические и термические свойства полученных нанокompозитов (табл. 1).

Как видно из данных табл. 1, введение в состав композиции 0,3 – 0,5 масс.% НН приводит к увеличению показателя прочности от 13,15 до 14,76 МПа. Повышение концентрации НН более 0,5 масс. % ведет к снижению прочности композита (13,35 МПа), что, вероятно, обусловлено агрегацией наночастиц, приводящей к формированию микродефектов в объеме полимерной матрицы. Введение в состав композиции 0,3 – 0,5 масс. % НН приводит к росту величины деформации при разрыве композита в 1,2 – 1,4 раза, что, по-видимому, связано с синергетическим эффектом, благодаря наличию медьсодержащих наночастиц в матрице МПЭ, содержащей ангидридные группы, взаимное влияние которых способствует увеличению как величины деформации, так и показателя прочности.

Исследование теплостойкости полученных композиций методом Вика показало, что введение в состав ПП/ПЭ нанонаполнителя практически не влияет на показатель теплостойкости.

В то же время, увеличение содержания нанонаполнителя (0,5 – 1,0 масс. %) способствует увеличению ПТР до 24,1 (0,5 масс. %) и 41,9 г/10 мин (1,0 масс. %), что свидетельствует об улучшении

Таблица 1

Физико-механические и реологические показатели полученных нанокompозитов

Table 1

Physico-mechanical and rheological parameters of the obtained nanocomposites

Состав композиции ПП/ПЭ/НН, масс. %	Предел прочности при разрыве, МПа	Относительное удлинение, %	Теплостойкость по методу Вика, $^\circ\text{C}$	Предел текучести расплава ПТР, г/10 мин
50/50/0	13,15	20	160	9,5
50/50/0,3	14,76	28	160	18,4
50/50/0,5	13,97	24	160	24,1
50/50/1,0	13,35	20	160	41,9

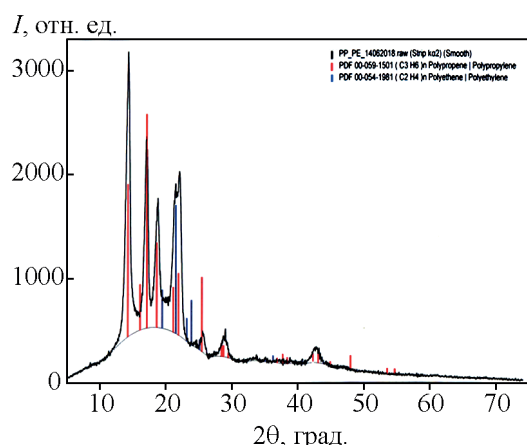


Рис. 1. Дифрактограмма образца ПП/ПЭ.

Fig. 1. Diffractogram of PP/PE sample.

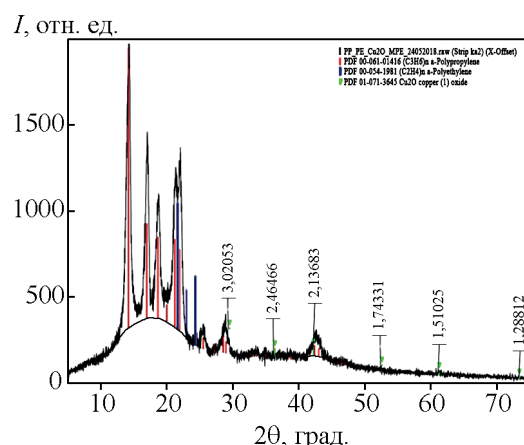


Рис. 2. Дифрактограмма образца ПП/ПЭ/НН.

Fig. 2. Diffractogram of PP/PE/NF sample.

текучести композиции и возможности ее переработки методом литья под давлением и экструзией.

На рис. 1, 2 представлены дифрактограммы исходного ПП/ПЭ и ПП/ПЭ с медьсодержащим нанонаполнителем. Показаны рефлексы, соответствующие исходному ПП/ПЭ (рис. 1) и рефлексы, характерные для медьсодержащих наночастиц (рис. 2),  $d_{hkl}$ : 3,02053; 2,46466; 2,13683; 1,74331; 1,51025; 1,28812 Å, что соответствует по карте ASTM ряду  $d_{hkl}$  оксида 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].

Термостабильность исследуемых образцов на основе ПП/ПЭ, содержащих НН с НЧ оксида меди оценивали по величине энергии активации  $E_a$  термоокислительной деструкции, рассчитанной методом двойного логарифмирования по кривой ТГА по методике представленной в [14], по величине потери массы при 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 табл. 2.

Показано, что введение нанooksида меди (I) в состав композиции способствует повышению температуры полураспада образцов:  $T_{10}$  — от 200 до 300 °C,  $T_{20}$  — от 275 до 345 °C,  $T_{50}$  — от 325 до 390 °C; время полураспада  $\tau_{1/2}$ , увеличивается от 55,6 до 71,2 мин, энергия активации ( $E_a$ ) термоокислительной деструкции полученных нанокомпозитов повышается от 191,4 до 233,7 кДж/моль.

Дериватографические исследования показали, что введение НН, содержащего НЧ оксида меди (I), в состав композиции способствует улучшению термоокислительной стабильности полученных нанокомпозитов.

Многочисленные экспериментальные данные по механическим, прочностным, релаксационным и др. свойствам смесей полимер – полимер, полимер – наполнитель находят объяснение в рамках представлений о наличии межфазного слоя [15].

Таблица 2

Термические свойства исследуемых образцов нанокомпозитов

Table 2

Thermal properties of the studied samples of nanocomposites

Состав композиции ПП/ПЭ/НН, масс. %	$T_{10}$ , °C	$T_{20}$ , °C	$T_{50}$ , °C	$\tau_{1/2}$ , мин	$E_a$ , кДж/моль
50/50/0	200	275	325	55,6	191,4
50/50/0,3	300	330	370	68,4	215,1
50/50/0,5	320	345	390	71,2	233,7
50/50/1,0	290	320	360	66,7	213,2

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.

Известно, что при малых концентрациях (0,1 – 1,0 масс. %) наполнитель может служить искусственным зародышем структурообразования [16].

Введение в полимерный материал структурообразователей приводит к формированию надмолекулярных структур с повышенной стабильностью и однородностью, что в конечном итоге может обеспечить изотропию свойств [16].

Используемые в работе небольшие количества НН (0,3 – 0,5 масс%), вводимые в полимер, очевидно, играют роль структурообразователей. Располагаясь на границе межфазного слоя структурных элементов ПП, ПЭ и МПЭ они формируют в расплаве композиции гетерогенные центры зародышеобразования, которые в процессе ступенчатого охлаждения нанокompозита приводят к увеличению центров кристаллизации. Центры кристаллизации способствуют в целом улучшению процесса кристаллизации и формированию относительно мелкоферолитной структуры, характеризующейся улучшенными физико-механическими, реологическими и термическими свойствами полученного нанокompозита.

## Выводы

Исследовано влияние нанонаполнителя, содержащего наночастицы оксида меди (I), стабилизированные матрицей малеинизированного полиэтилена МПЭ, полученные механо-химическим методом, на свойства композитов на основе ПП/ПЭ.

Дифрактограммы РФА подтверждают наличие наночастиц оксида меди в составе композитов на основе ПП/ПЭ.

Выявлено улучшение прочностных, деформационных и реологических показателей, а также термоокислительной стабильности полученных нанокompозитов, что, по-видимому, связано с синергетическим эффектом взаимодействия медьсодержащих наночастиц с ангидридными группами МПЭ.

Показано, что нанокompозиты на основе ПП/ПЭ могут обрабатываться как методом прессования, так и методами литья под давлением и экструзией.

Показана перспективность использования в качестве добавки к ПП/ПЭ нанонаполнителя, содержащего НЧ оксида меди, стабилизированные

матрицей малеинизированного полиэтилена, полученной механо-химическим способом, что способствует созданию мелкокристаллической структуры композиции, в связи с чем улучшаются ее свойства и тем самым расширяются области применения полученного нанокompозита.

## Литература

1. Ермаков С.Н., Кравченко Т.П. Совместимость полимеров. Термодинамические и химические аспекты. Пласт.массы, 2012, № 4, с. 32 – 38.
2. Новокшенов В.В., Мусин И.Н., Кимбельлат В.И. Зависимость свойств смесей ПП/ЭПК от состава композиции и характеристики полимеров. Пласт. массы, 2009, № 5, с. 7 – 10.
3. Кучменова Л.Х., Слонов А.Л., Жанситов А.А., Шелгаев В.Н., Хаширова С.Ю., Микитаев А.К. Исследование термических свойств полимер-полимерных композиций на основе полипропилена. Пласт.массы, 2014, № 7 – 8, с. 7 – 9.
4. Заикин А.Е., Бобров Г.Б. Маслостойкий термоэластопласт на основе смеси полипропилена и сополимера этилена с винилацетатом, вулканизированный по реакции гидросилилирования. Вестник Казанского технологического университета, 2013, т. 16, № 2, с. 105 – 108.
5. Севастьянов Д.В., Дориомедов М.С., Дасковский М.И., Скрипачев С.Ю. Самоармированные полимерные композиты — классификация, получение, механические свойства и применение (обзор). Электронный научный журнал “Труды ВИАМ”, 2017, № 4, с. 104 – 118.
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. Третьяков А.О. Полимерные нанокompозиты — материалы XXI века. Оборудование и инструменты для профессионалов, 2003, № 2(37), с. 18 – 20.
10. Фостер Л. Нанотехнологии. Наука, инновации и возможности. М.: Техносфера, 2008. 352с.
11. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. М.: Химия, 2000. 672с.
12. 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, pp. 2 – 25.
13. Guliyeva T.M., Kurbanova N.I. Obtaining and study of the structure and properties of metal-containing

nanoparticles in the matrix of maleinized polyethylene. *Genc tedqiqatchi*, 2019, no. 4, с. 34 – 39.

14. Практикум по химии и физике полимеров. Под ред. В.Ф. Куренкова. М.: Химия, 1990, 299 с.
  15. Помогайло А.Д. Молекулярные полимер-полимерные композиции. Синтетические аспекты. *Успехи химии*, 2002, т. 71, № 1, с. 5 – 38.
  16. Энциклопедия полимеров. М.: Совет. Энциклопедия, 1974, т. 2, с. 80, 328 с.
- References**
1. Yermakov S.N., Kravchenko T.P. Sovmestimost' polimerov. Termodinamicheskiye i khimicheskiye aspekty [Polymer compatibility. Thermodynamic and chemical aspects]. *Plasticheskie massy — International Polymer Science and Technology*, 2012, no. 4, pp. 32 – 38.
  2. Novokshonov V.V., Musin I.N., Kimbel'blat V.I. Zavisimost' svoystv smesey PP/EPK ot sostava kompozitsii i kharakteristiki polimerov. [Dependence of the properties of PP/EPK mixtures on the composition and characteristics of polymers]. *Plasticheskie massy — International Polymer Science and Technology*, 2009, no. 5, pp. 7 – 10.
  3. Kuchmenova L.Kh., Slonov A.L., Zhansitov A.A., Shelgayev V.N., Khashirova S.Yu., Mikitayev A.K. Issledovaniye termicheskikh svoystv polimer-polimernykh kompozitsiy na osnove polipropilena [Investigation of the thermal properties of polymer-polymer compositions based on polypropylene]. *Plasticheskie massy — International Polymer Science and Technology*, 2014, no. 7 – 8, pp. 7 – 9.
  4. Zaikin A.Ye., Bobrov G.B. Maslostoykiy termoelastoplast na osnove smesi polipropilena i sopolimera etilena s vinilatsetatom, vulkanizirovanny po reaktsii gidrosilirovaniya. [Oil-resistant thermoplastic elastomer based on a mixture of polypropylene and a copolymer of ethylene with vinyl acetate, vulcanized by the hydrosilylation reaction]. *Vestnik tekhnologicheskogo universiteta — Bulletin of the technological university (Kazan)*, 2013, vol. 16, no. 2, pp. 105 – 108.
  5. Sevast'yanov D.V., Doriomedov M.S., Daskovskiy M.I., Skripachev S.Yu. Samoarmirovannyye polimernyye kompozity — klassifikatsiya, polucheniye, mekhanicheskiye svoystva i primeneniye (obzor) [Self-reinforced polymer composites – classification, preparation, mechanical properties and applications (review)]. *Elektronnyy nauchnyy zhurnal Trudy VIAM — Electronic scientific journal VIAM Transactions*, 2017, no. 4, pp. 104 – 118.
  6. Suzdalev I.P., Suzdalev P.I. Nanoklastery i nanoklasternye sistemy [Nanoclusters and nanocluster systems]. *Uspekhi khimii — Russian chemical reviews*, 2001, vol. 70, no. 3, pp. 203 – 240.
  7. Mikhaylin Yu.A. Nanokompozitniye polimernyye materialy [Polymer nanocomposition materials]. *Polimernyye materialy — Polymer materials*, 2009, no. 7, pp. 10 – 13.
  8. Koo J.H. Polymer nanocomposites. Processing, characterization and applications. New York: McGraw-Hill. Nanoscience and Technology Series, 2006, 289 p.
  9. Tretyakov A.O. Polimernyye nanokompozity — materialy XXI veka [Polymer nanocomposites – materials of XXI century]. *Oborudovaniye i instrument dlya professionalov — Equipment and instruments for professionals*, 2003, no. 2(37), pp. 18 – 20.
  10. Foster L.E. Nanotechnology: Science, innovation, and opportunities. Prentice Hall Publ., 2005, 336 p. ISBN-10: 0137025750.
  11. Pomogaylo A.D., Rozenberg A.S., Uflyand I.E. *Nanochastitsy metallov v polimerakh* [Nanoparticles of metals in polymers]. Moscow, Khimiya Publ., 2000, 672 p.
  12. 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, p. 2 – 25.
  13. Guliyeva T.M., Kurbanova N.I. Obtaining and study of the structure and properties of metal-containing nanoparticles in the matrix of maleinized polyethylene. *Genc tedqiqatchi*, 2019, no. 4, pp. 34 – 39.
  14. Kurenkov V.F. *Praktikum po khimii i fizike polimerov* [Practical work on the chemistry and physics of polymers]. Moscow, Khimiya Publ., 1990, 299 p.
  15. Pomogaylo A.D. Molekulyarnyye polimer-polimernyye kompozitsii. Sintecheskiye aspekty [Molecular polymer-polymer compositions. Synthetic aspects]. *Uspekhi khimii — Russian Chemical Reviews*, 2002, vol. 71, no. 1, pp. 1 – 32.
  16. Kabanov V.A. *Enziklopediya polimerov* [Encyclopaedia of polymers]. Moscow, Soviet Encyclopedia Publ., 1974, vol. 2, p. 80, 328 p.

Статья поступила в редакцию — 17.03.2020 г.  
 после доработки — 20.04.2020 г.  
 принята к публикации — 21.04.2020 г.

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

*Гулиева Туркан Мушвиг кызы — Институт полимерных материалов Национальной АН Азербайджана (Az5004, Азербайджан, г. Сумгайыт, ул. С.Вургун, 124), младший научный сотрудник, специалист в области разработки композиционных материалов. E-mail: ipoma@science.az.*

*Ищенко Нелли Яковлевна — Институт полимерных материалов Национальной АН Азербайджана (Az5004, Азербайджан, г. Сумгайыт, ул. С.Вургун, 124), кандидат химических наук, заведующая лабораторией, специалист в области разработки композиционных материалов. E-mail: ipoma@science.az.*

---

## **Properties of nanocomposites based on isotactic polypropylene and high-pressure polyethylene with metal-containing nanofillers**

**N. I. Kurbanova, T. M. Gulieva, N. Ya. Ischenko**

The effect of additives of nanofillers (NF) containing nanoparticles (NP) of copper oxide, stabilized by a polymer matrix of maleized polyethylene (MPE), obtained by the mechanochemical method, on the properties of composites based on isotactic polypropylene (PP) and high-pressure polyethylene (PE) was studied by X-ray phase (XRD) and thermogravimetric (TGA) analyzes. The enhancement of strength, deformation, and rheological parameters, as well as the thermo-oxidative stability of the obtained nanocomposites was revealed, which, apparently, is due to the synergistic effect of the interaction of copper-containing nanoparticles with anhydride groups of MPE. It is shown that nanocomposites based on PP/PE/NF can be processed both by pressing and injection molding and extrusion, which expands the scope of its application.

**Keywords:** isotactic polypropylene (PP); polyethylene (PE); copper-containing nanofillers; maleized polyethylene (MPE); physical-mechanical properties; XRD, TGA analyzes.

---

*Kurbanova Nushaba Ismail gizi — Institute of Polymer Materials of Azerbaijan National Academy of Sciences (Sumgait, Azerbaijan, Az5004, S.Vurgun Str, 124), Dr Sci (Chem), head of laboratory, specialist in the field of development of composition materials and also nanocomposites on the basis of elastomers and thermoplasts and their binary mixtures. E-mail: ipoma@science.az; kurbanova.nushaba@mail.ru.*

*Gulieva Turkan Mushvig gizi — Institute of Polymer Materials of Azerbaijan National Academy of Sciences (Sumgait, Azerbaijan, Az5004, S.Vurgun Str, 124), junior researcher, specialist in the field of development of composition materials. E-mail: ipoma@science.az.*

*Ishenko Nelli Yakovlevna — Institute of Polymer Materials of Azerbaijan National Academy of Sciences (Sumgait, Azerbaijan, Az5004, S.Vurgun Str, 124), PhD (Chem), head of laboratory, specialist in the field of development of composition materials. E-mail: ipoma@science.az.*