

УДК 577:541.124

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСНО-НАПОЛНЕННОГО СОПОЛИМЕРА ЭТИЛЕНА С ОКТЕНОМ

© 2024 г. В. В. Мясоедова^{1*}, Д. А. Голобоков²

¹Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова

Российской академии наук, Москва, Россия

²Национальный исследовательский технологический университет “МИСИС”, Москва, Россия

*E-mail: veravm777@gmail.com

Поступила в редакцию 30.06.2023;

после доработки 10.09.2023;

принята в печать 20.09.2023

Данная статья направлена на развитие инноваций в области получения гибридных полимерных нанодисперсных материалов и исследование их структурных, термодинамических и физико-механических свойств. Наполнение сополимера этилена с октеном наночастицами никеля, а также базальтовой чешуей позволяет повысить эластичность композита на 25%, а также обуславливает повышение его прочности на 15%. Результаты открывают возможность оценить влияние химической природы, размеров и содержания различных наполнителей на повышение термостойкости и эластичности новых гибридных и наноматериалов.

Ключевые слова: гибридные полимерные наноматериалы, базальтовые чешуйки, наночастицы металлов, экструзия, термостабильность, эластичность, прочность.

DOI: 10.31857/S0207401X24050109

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность настоящей работы обусловлена необходимостью разработки научных основ получения полимерных композитов никеля и композитов дисперсно-наполненных базальтовой чешуей (с различной дисперсностью) на основе сополимера этилена с октеном (СЭО).

Регулирование соотношения между полимерной матрицей и наполнителем и использование наноразмерных масштабов частиц наполнителя с адаптацией условий синтеза к заданным значениям характеристик способствуют широкому применению металлических частиц [1, 2] и металлополимерных композитов в различных отраслях промышленности [3–7]. Гибкость и устойчивость структуры полимерной матрицы к внешним физическим и механическим воздействиям, а также возможность изменения характеристик функциональных наполнителей в широких диапазонах дают возможность создавать новые технологии конструирования материалов с требуемыми свойствами [4–6], включая снижение себестоимости получаемых из них изделий. Важнейшим элементом структурных полимерных

композитов является наполнитель, функции которого разнообразны — от получения заданных свойств дисперсных частиц до получения особых характеристик материалов [8–11]. Определяющая роль наполнителя заключается в усилении прочности и твердости либо эластичности материала. В свою очередь, матрица обеспечивает стойкость к разного рода воздействиям путем передачи в наполнитель возникающих внутренних напряжений.

Цель настоящей работы — подбор условий и синтез порошка наночастиц никеля с последующим получением полимерного композита никеля на основе сополимера этилена с октеном, а также формованных изделий (методом экструзии) с повышенными значениями удлинения при разрыве.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Композит никеля на основе этилен-октенового сополимера марки POE Solumer 875L получили методом экструзионного формования путём введения порошка никеля, восстановленного из его гидроксида, предварительно синтезированного растворным методом [12].

Экспериментальные исследования проводили с использованием следующих компонентов: полимера в виде гранулята полиолефинового термоэластопласта СЭО сверхнизкой плотности марки POE Solumer 875L, полученного по технологии Nexlene бренда SK Global (плотность – 0.868 г/см³, показатель текучести расплава – 5.0 г/10 г, предел прочности на разрыв – 6.1 МПа, относительное удлинение при разрыве – 1000%) базальтовой чешуи (БЧ) и активированной базальтовой чешуи (АБЧ) с различной дисперсностью (0–50, 50–100, 100–160, 0–300 мкм); специально синтезированного в данной работе порошка наночастиц Ni и NiO.

Качественный рентгенофазовый анализ образца проводили на дифрактометре “Дифрей-401” (Россия), съемка осуществлялась по схеме Брегга–Брентано. Исследование поверхностей образцов осуществляли с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Tescan Vega 3 SB производства компании Tescan Brno (Czech Republic). С помощью дифференциального сканирующего калориметрического и термогравиметрического анализов (ДСК/ТГА) на совмещенном анализаторе TM SDT Q600 производства компании TA Instruments (USA) был установлен характер довосстановления порошка наночастиц никеля.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследование образцов методом сканирующей электронной микроскопии показало, что порошок наночастиц Ni представляет собой агрегаты, состоящие из плотно агрегированных частиц сферической формы. На рис. 1 представлены микрофотографии образца наночастиц Ni, средний размер которых составляет 29 нм.

Проведен химический анализ синтезированного порошка никеля. Как видно из полученных данных, синтезированный образец дисперсного наполнителя состоит главным образом из никеля (84.9%), присутствует также незначительное количество окисленного металла (в образце содержится 10.6% кислорода) и остаточные количества калия и серы, содержащиеся в исходных компонентах (калиевой щелочи и сульфате никеля).

С целью количественной оценки размеров частиц полученного порошка проведено изучение его структурных особенностей методом СЭМ. На

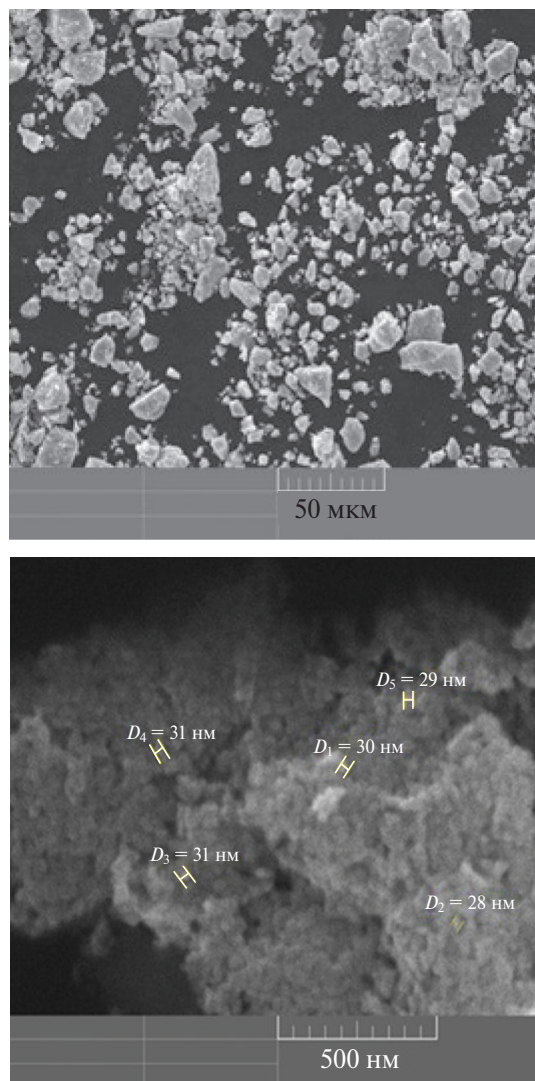


Рис. 1. Микрофотографии СЭМ образцов синтезированного порошка наночастиц Ni с различным разрешением.

рис. 1 приведены микрофотографии синтезированных порошков никеля.

На основании микрофотографий проведен расчет распределения наночастиц Ni по размерам. Как это видно из приведенных данных на рис. 2, гистограмма характеризуется нормальным логарифмическим распределением частиц, преобладают наночастицы никеля размером 27–31 нм.

Для уточнения состава синтезированного порошка применили метод рентгеновской дифракции с использованием дифрактометра “Diffrey 401”. Экспериментальные данные по результатам исследования рентгеновской дифракции приведены на рис. 3.

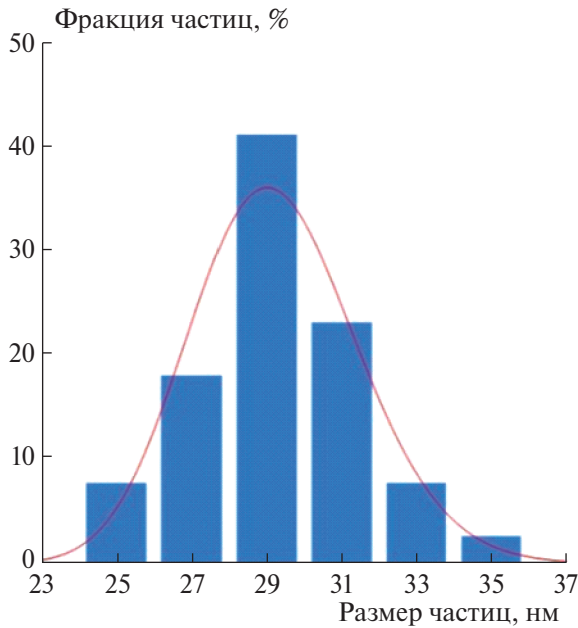


Рис. 2. Гистограмма распределения наночастиц образца Ni по размерам.

Образцы композитов получены в условиях переходного экструзионного режима, который возникал в процессе переработки методом экструзии в расплавах СЭО с добавкой частичек базальтовой чешуи и, соответственно, СЭО с введенным порошком никеля.

Для получения композитов и переработки смесей порошка наночастиц Ni с СЭО применили технологию экструзии. Гранулы СЭО марки POE Solumer 875L помещали совместно с порошком Ni в приемник двухшнекового экструдера. Диаметр шнеков экструдера – 16 мм. Частота вращения шнеков составляла от 60 до 80 об/мин. Экс-

трудат композиционного материала разрезали на гранулы размером около 2 мм при частоте вращения ножа от 140 до 160 об/мин. Затем смешанный экструдат (Ni/СЭО, БЧ/СЭО) получали в виде стренг (streng) при температурных режимах, соответствующих переработке в однородные образцы композитов:

Зона экструдера	1	2	3	4	5
Температура, °С	160	175	185	190	190

Для подбора режимов экструзионного изготовления композиционных образцов ранее были определены, в частности, значения показателей текучести расплавов.

На рис. 4 и 5 приведены фото образцов в виде стренгов, полученных в процессе экструзии в расплавах СЭО с наполнителями – наночастицами никеля и базальтовой чешуей различной дисперсности – в выбранных экспериментально температурных режимах. Для оценки эксплуатационных свойств композиционных материалов на основе СЭО с различной дисперсностью частиц базальтовых чешуек в соотношении 90 : 10 соответственно были определены их механические свойства: разрушающее напряжение при растяжении (σ_p) и относительное удлинение при разрыве (ϵ_p). Результаты определения механических характеристик испытаний приведены в табл. 1.

Как видно из приведенных в табл. 1 данных, введение БЧ во всем изученном диапазоне значений дисперсности этих частиц в СЭО приводит к возрастанию значений прочности при разрыве композитов по сравнению с исходным полиме-

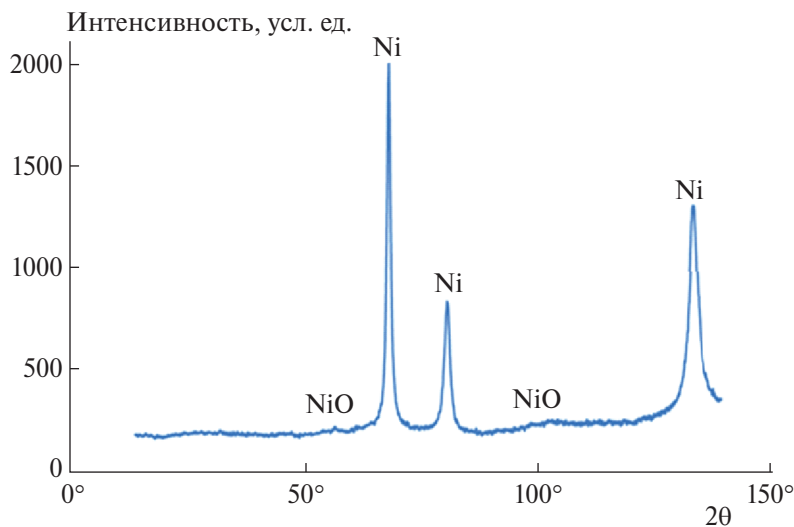


Рис. 3. Данные рентгенофазового исследования наночастиц Ni.



Рис. 4. Фото образцов композита экстрадатов Ni / NiO/СЭО в виде стренг.



Рис. 5. Фото образцов экстрадатов композитов БЧ в виде стренг.

ром. Кроме того, значительно возрастают значения относительного удлинения при разрыве композитов СЭО/БЧ и СЭО/АБЧ по сравнению со значениями индивидуального термоэластопласта СЭО. В частности, для композитов СЭО/БЧ, содержащих БЧ с наименьшим размером частичек (дисперсностью 0–50 мкм), наблюдается повышение эластичности, а именно относительного удлинения при разрыве, ϵ_p , от 1000% до 1350%, причем в изученном диапазоне размеров БЧ их значения остаются повышенными (рис. 6). Предположительно, рост этих параметров (табл. 1) обусловлен образованием однородных и устойчивых дисперсно-наполненных базальтовыми частицами композитов на основе СЭО в результате переработки методом экструзии расплавов в условиях сдвиговой деформации при смешении

Таблица 1. Влияние размера частиц БЧ на физико-механические характеристики композитов СЭО/БЧ

Дисперсность БЧ, мкм	σ_p , МПа	ϵ_p , %
0–50	8.1	1350
50–100	7.0	1193
100–160	6.7	1267
0–300	7.3	1211

компонентов в выбранном интервале температурных режимов. Физико-механические свойства композита Ni/NiO/СЭО на основе наночастиц Ni в СЭО-матрице следующие: $\sigma_p = 10$ МПа, $\epsilon_p = 1240\%$.

Для подтверждения выдвинутых выше предположений о влиянии дисперсных наполнителей на термодинамические свойства композитов, методом ДСК/ТГА определили температуростойкость, температуры плавления и тепловые потоки для полученных экструзионным методом образцов СЭО и композиционных материалов. Термограммы и ДСК-кривые представлены на рис. 7 и 8.

Судя по результатам синхронного ТГ/ДСК-анализа, введение наночастиц Ni в СЭО в изученной области концентраций не приводит к существенному изменению термостабильности. Но данная модификация обуславливает повышение температуры плавления от 61°C (для СЭО) до 100°C для композита с наночастицами Ni. Исследование физико-механических свойств композита показало, что использование наночастиц Ni приводит к существенному повышению прочности и эластичности.

На рис. 9 и 10 приведены экспериментальные данные по термодинамическим свойствам композитов на основе СЭО, дисперсно-наполненным базальтовой чешуей с различными размерами чешуек и в диапазоне концентраций, а именно ТГА- и ДСК-кривые соответственно, СЭО и композитов с различным содержанием БЧ. Судя по положению кривых 1, композит с наибольшим содержанием БЧ (10 мас. %) обладает большей термостабильностью в сравнении с СЭО и композитами с меньшим содержанием БЧ.

Полученные композиционные материалы можно практически использовать для производства кабелей, уплотнителей, шлангов, что, в свою очередь, расширяет сферы применения базальтовой чешуи как дисперсного наполнителя для гибридных полимерных композитов.

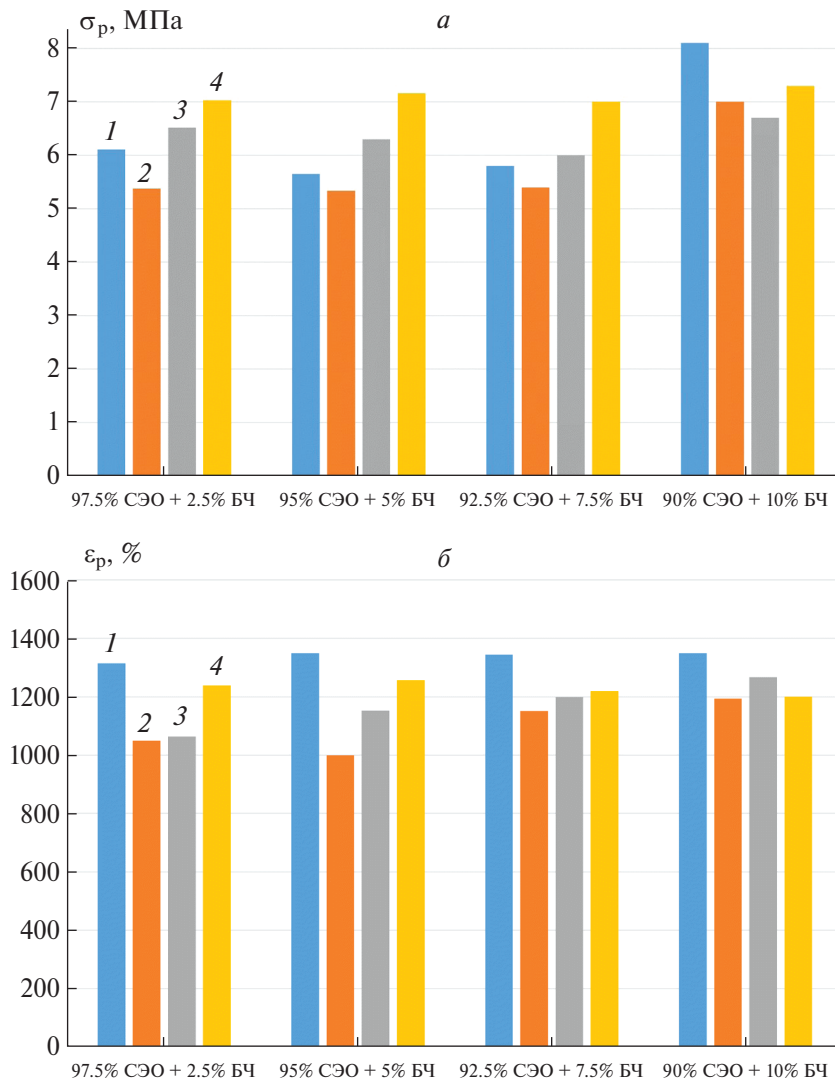


Рис. 6. Номограммы, полученные из экспериментальных данных: максимальная прочность (а) и относительное удлинение (б) композитов на основе СЭО, наполненных базальтовой чешуей со следующими размерами: 0–50 мкм (1), 50–100 мкм (2), 100–160 мкм (3), 0–300 мкм (4).

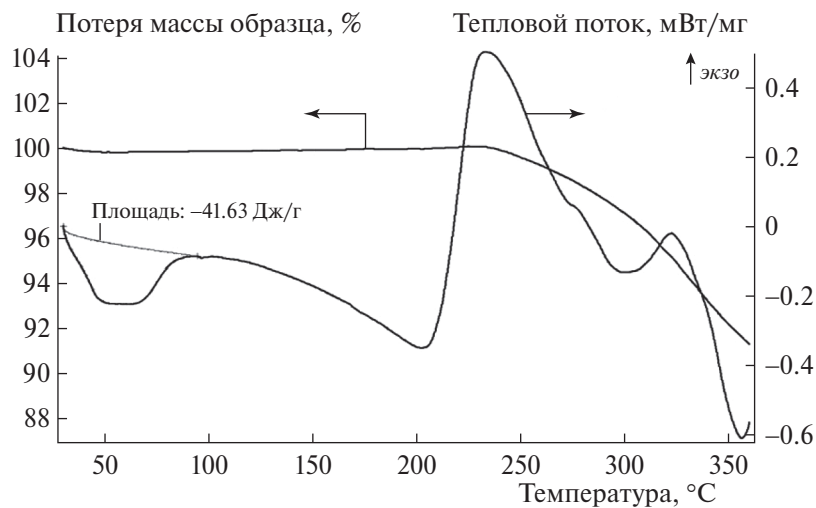


Рис. 7. Синхронный ТГ/ДСК-анализ СЭО в диапазоне температур 20–350 °С.

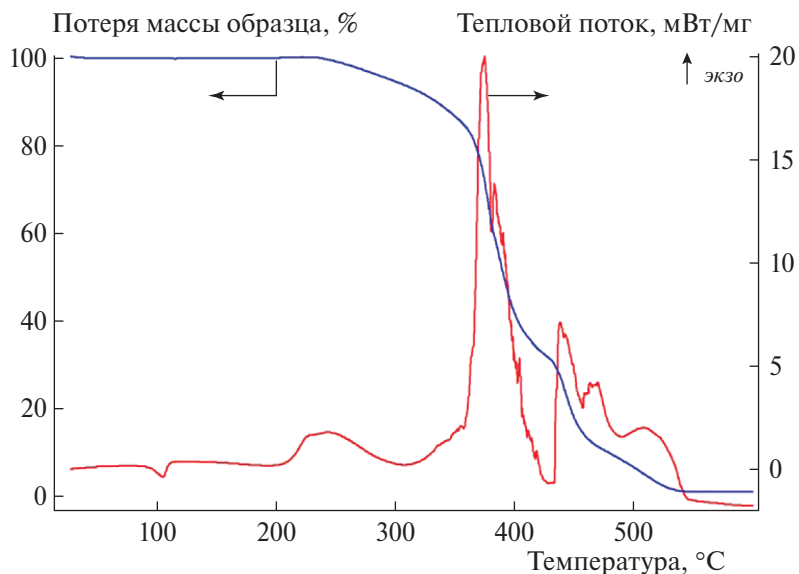


Рис. 8. Синхронный ТГ/ДСК-анализ композита 0.5 мас. % Ni/СЭО в диапазоне температур 20–350 °С.

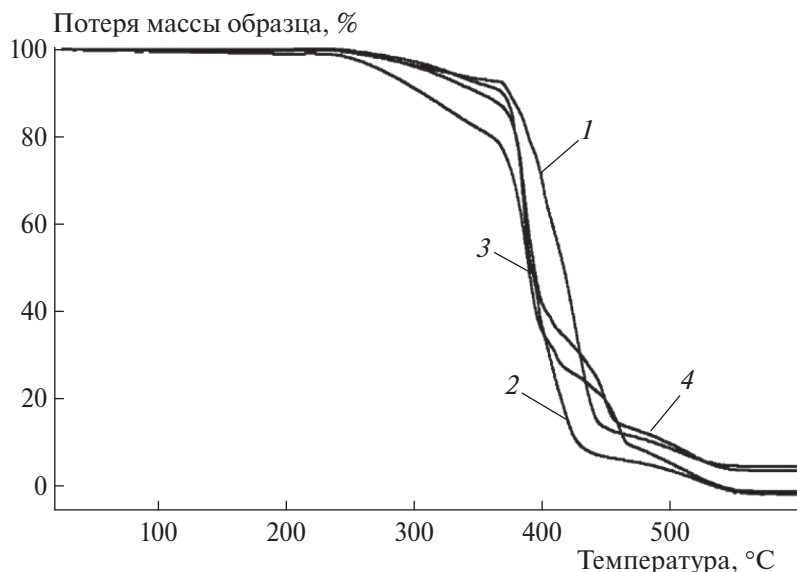


Рис. 9. Кривые ТГА для следующих композитов: 10 мас. % БЧ/СЭО (1), СЭО (2), 2.5 мас. % БЧ/СЭО (3), 5 мас. % БЧ/СЭО (4).

ВЫВОДЫ

1. Для получения дисперсно-наполненных полимерных композитов в работе проведен синтез порошка наночастиц никеля, размер которых составляет 28 нм, а выбранные образцы базальтовой чешуи охарактеризованы размерами в диапазоне от 0.10 до 300 мкм.

2. Установлено наличие совместимости и термодинамического сродства компонентов системы, что положительно сказывается на производительности процесса экструзионной переработки полимера СЭО, модифицированного неорганиче-

скими наночастицами Ni и базальтовой чешуей с различным размером частиц.

3. Определены физико-механические свойства композиционных материалов. Установлено, что введение порошка наночастиц Ni и NiO в полимерную матрицу СЭО в значительной степени оказывает влияние на деформационные свойства полученных образцов композиционных материалов. Так, при введении 0.5 мас. % наночастиц Ni в СЭО марки POE Solumer 875L деформационные свойства гибридного нанодисперсного материала увеличиваются на 25% и более по сравнению с полимером. Также установлено, что вве-

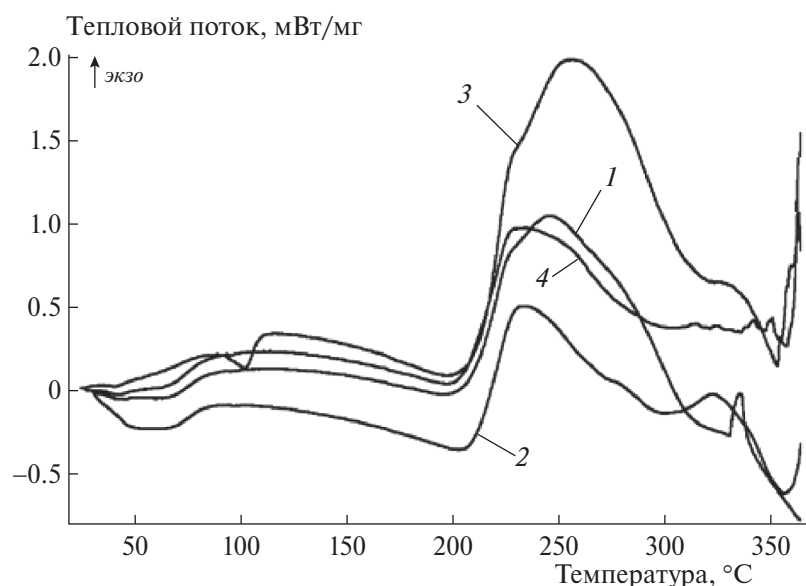


Рис. 10. Кривые ДСК для тех же составов композитов, что и в случае рис. 9.

дение БЧ в СЭО позволяет повысить прочность композита до 15%.

4. Интерпретация результатов основана на предположении об изменении надмолекулярной структуры композиционного материала, причем происходит существенное снижение степени кристалличности системы вследствие возможности поперечной сшивки СЭО и образования композита. Это, в свою очередь, обуславливает модификацию исходного полимера, которая оказывает существенное влияние на регулирование механических свойств: значительное повышение относительного удлинения образцов композиционного материала, содержащего наночастицы Ni до 1300%, а для композитов, содержащих БЧ, до 1100–1250% по сравнению со значением относительного удлинения полимера СЭО, составляющим 1000%.

Работа выполнена в ФИЦ ХФ РАН при поддержке программы № 35 Президиума РАН “Научные основы создания новых функциональных материалов” и в соответствии с планом госзадания “Разработка методов создания наноструктурированных полимерных, биополимерных и композиционных материалов и их целевой модификации с широким спектром практического применения”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Trakhtenberg L.I., Ikim M.I., Ilegbusi O.J. et al. // Chemosensors. 2023. V. 11. № 6. P. 320. <https://doi.org/10.3390/chemosensors11060320>*
2. *Kozhushner M.A., Trakhtenberg L.I., Bodneva V.L. et al. // J. Phys. Chem. C. 2014. V. 118. № 21. P. 11440. <https://doi.org/10.1021/jp501989k>*
3. *Трахтенберг Л.И., Герасимов Г.Н., Григорьев Е.И. // ЖФХ. 1999. Т. 73. № 2. С. 264.*
4. *Жуков А.М., Солодилов В.И., Третьяков И.В. и др. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 9. С. 64. <https://doi.org/10.31857/S0207401X22090138>*
5. *Guymon G.G., Malakooti M.H. // J. Polym. Sci. 2022. V. 60. № 8. P. 1300. <https://doi.org/10.1002/pol.20210867>*
6. *Несмелов А.А., Завьялов С.А., Малахов С.Н. и др. // Хим. физика. 2023. Т. 42. № 7. С. 50. <https://doi.org/10.31857/S0207401X23070142>*
7. *Trzepieciński T., Najm S.M., Sbayti M. et al. // J. Compos. Sci. 2021. V. 5. № 8. P. 217. <https://doi.org/10.3390/jcs5080217>*
8. *Tran V.V., Nu T.T.V., Jung H.-R. et al. // Polymers. 2021. V. 13. № 18. P. 3031. <https://doi.org/10.3390/polym13183031>*
9. *Алоев В.З., Журикова З.М., Тарчокова М.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2020. Т. 63. № 4. С. 81. <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20206304.6158>*
10. *Li Z., Wu W., Chen H. et al. // Roy. Soc. Chem. Adv. 2013. V. 3. P. 6417. <https://doi.org/10.1039/c3ra22482a>*
11. *Лебедева Е.А., Астафьева С.А., Трухинов Д.К. и др. // Хим. физика. 2023. Т. 42. № 2. С. 83; <https://doi.org/10.31857/S0207401X23020103>*
12. *Myasoedova V., Zakharova E., Vasiljev I. // Annals DAAAM Proc. Intern. DAAAM Sympos. 2021. V. 32. P. 177. <https://doi.org/10.2507/32nd.daaam.proceedings.027>*

PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES OF DISPERSE-FILLED ETHYLENE-OCTENE COPOLYMER

V. V. Myasoedova^{1*}, D. A. Golobokov²

¹ Federal Research Center of Chemical Physics named after N.N. Semenov, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia.

² University of Science and Technology "MISIS", Moscow, Russia

*E-mail: veravm777@gmail.com

The article is aimed at developing innovations in the field of hybrid polymer nanomaterials and investigating their structural, thermodynamic, and physico-mechanical properties. Filling the ethylene-octene copolymer with Ni nanoparticles as well as basalt scales increases the elasticity of the composite by a 25% and also causes an increase in strength by a 15%. Obtained results open possibility to evaluate influence of chemical nature, sizes and content of different kinds of fillers for improvement thermostability and elasticity of the new hybrid polymer nanomaterials.

Keywords: hybrid polymer nanomaterials, basalt flakes, nanometals, extrusion, thermal stability, elasticity, strength.

REFERENCES

1. Trakhtenberg L.I., Ikim M.I., Ilegbusi O.J. et al. // *Chemosensors*. 2023. V. 11. № 6. P. 320.
<https://doi.org/10.3390/chemosensors11060320>
2. Kozhushner M.A., Trakhtenberg L.I., Bodneva V.L. et al. // *J. Phys. Chem. C*. 2014. V. 118. № 21. P. 11440.
<https://doi.org/10.1021/jp501989k>
3. Trakhtenberg L.I., Gerasimov G.N., Grigor'ev E.I. // *Russ. J. Phys. Chem. A*. 1999. V. 73. P. 209.
4. Zhukov A.M., Solodilov V.I., Tretyakov I.V. et al. // *Russ. J. Phys. Chem. B*. 2022. V. 16. P. 926.
<https://doi.org/10.1134/S199079312205013X>
5. Guymon G.G., Malakooti M.H. // *J. Polym. Sci.* 2022. V. 60. № 8. P. 1300.
<https://doi.org/10.1002/pol.20210867>
6. Nesmelov A.A., Zavyalov S.A., Malakhov S.N. et al. // *Russ. J. Phys. Chem. B*. 2023. V. 17. № 4. P. 826.
7. Trzepieciński T., Najm S.M., Sbayti M. et al. // *J. Compos. Sci.* 2021. V. 5. № 8. P. 217.
<https://doi.org/10.3390/jcs5080217>
8. Tran V.V., Nu T.T.V., Jung H.-R. et al. // *Polymers*. 2021. V. 13. № 18. P. 3031.
<https://doi.org/10.3390/polym13183031>
9. Alov V.Z., Zhirikova Z.M., Tarchokova M.A. // *Chem-ChemTech*. 2020. V. 63. P. 81.
<https://doi.org/10.6060/ivkkt.20206304.6158>
10. Li Z., Wu W., Chen H. et al. // *Roy. Soc. Chem. Adv.* 2013. V. 3. P. 6417.
<https://doi.org/10.1039/c3ra22482a>
11. Lebedeva E.A., Astafieva S.A., Trukhinov D.K. et al. // *Russ. J. Phys. Chem. B*. 2023. V. 17. P. 191.
<https://doi.org/10.1134/S1990793123010244>
12. Myasoedova V., Zakharova E., Vasiljev I. // *Annals DAAAM Proc. Intern. DAAAM Sympos.* 2021. V. 32. P. 177.
<https://doi.org/10.2507/32nd.daaam.proceedings.027>