

## ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ МЕТАЛЛСОДЕРЖАЩИХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ СМЕСИ ПОЛИЭТИЛЕНОВ ВЫСОКОГО И НИЗКОГО ДАВЛЕНИЯ

© Н. И. Курбанова<sup>1</sup>, Г. Г. Мамедова<sup>2</sup>, Т. М. Гулиева<sup>1</sup>, Э. Г. Искендерова<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт полимерных материалов Министерства науки и образования  
Азербайджанской Республики,  
Az5004, г. Сумгаит, ул. С. Вургуна, д. 124

<sup>2</sup> Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности,  
Az1010, г. Баку, пр. Азадлыг, д. 34  
E-mail: kurbanova.nushaba@mail.ru; ipoma@science.az

Поступила в Редакцию 29 сентября 2023 г.

После доработки 29 декабря 2023 г.

Принята к публикации 29 декабря 2023 г.

*Исследованы композитные материалы на основе смеси полиэтиленов высокого и низкого давления, включающие добавки мелкодисперсного оксида цинка, методами рентгенофазового, дифференциально-термического анализа и сканирующей электронной микроскопии. Выявлено улучшение прочностных, деформационных показателей и термоокислительной стабильности композита при введении мелкодисперсного оксида цинка, что, по-видимому, связано с образованием межфазных связей между цинксодержащими наночастицами и компонентами полимерной композиции. Показано, что нанокompозиты на основе смеси полиэтиленов высокого и низкого давления, включающие добавки мелкодисперсного оксида цинка, могут перерабатываться как методом прессования, так и методами литья под давлением и экструзией, что расширяет сферы их применения.*

Ключевые слова: полиэтилен высокого давления; полиэтилен низкого давления; металлсодержащие композиты; наночастицы; оксид цинка; прочностные свойства; деформационные свойства; термические свойства

DOI: 10.31857/S0044461823080042; EDN: RCNZLL

Среди приоритетных стратегических направлений развития технологий и создания материалов нового поколения существенная роль отведена созданию композитных материалов конструкционного назначения на полимерной основе, в том числе содержащих наноразмерные наполнители [1, 2]. Комплекс технологических и эксплуатационных свойств получаемых материалов определяется структурой полимерных композитов. Уникальность композитных полимерных материалов заключается в том, что они не только сохраняют свойства исходных компонентов смеси, но и могут приобретать новые свойства, которые не характерны для исходных компонентов. Однако даже при отсутствии синергизма для получаемых полимеров по сравнению с их аддитивными значениями смесь полимеров в одном композите сочетает основные свойства обоих компонентов [3, 4].

Свойства композитов во многом определяются площадью поверхности раздела и характером межмолекулярного взаимодействия между материалами матрицы и наполнителя. Удельная поверхность мелкодисперсного наполнителя с уменьшением размера частиц растет, что позволяет существенно снизить степень наполнения композита [3].

Большое число исследований по получению смесей полиолефинов проведено с применением в качестве наполнителя наноглины или компатибилизаторов для улучшения совместимости, физико-механических и технологических свойств композиций [5–7]. Использование дисперсных нанопополнителей позволяет управлять структурой и свойствами материалов за счет изменения конформации макромолекул, их химического связывания с поверхностью наночастиц, устранения дефектов структуры [8, 9].

Полиэтилен обладает высокой водостойкостью, хорошими диэлектрическими свойствами, инертен к действию многих химических реагентов. Он физически безвреден и не выделяет опасные для здоровья человека вещества. Его применяют для изоляции электрических проводов, изготовления прозрачных пленок и бытовых предметов, газопроводов, трубопроводов водоснабжения, ирригации, дренажа, технологических трубопроводов и т. д. Полимерные трубы различного диаметра получают методом экструзии. Системы газо- и водоснабжения, а также трубопроводный транспорт жидких и газообразных сред являются наиболее крупными потребителями трубной продукции из полиэтилена с гарантированным сроком службы не менее 50 лет [10].

Известно, что благородные металлы — золото, серебро — обладают бактерицидными свойствами по отношению ко многим болезнетворным бактериям и вирусам, а их наночастицы в сотни раз превышают эти показатели. В последние годы выявлено, что и наночастицы некоторых переходных металлов и их оксидов, например ZnO, полученные разными способами и стабилизированные полимерными матрицами, обладают бактерицидными свойствами [11, 12]. Введение наночастиц ZnO с бактерицидными свойствами, создает, по-видимому, возможность их использования в качестве антимикробных добавок к пластическим композитам, открывая новые перспективы в области упаковочных материалов. Последние могут быть использованы для обеспечения герметичности упаковки и ее стойкости к ударным и термическим нагрузкам в тех случаях, когда необходимы материалы, обладающие достаточной механической прочностью, термостойкостью, эластичностью и бактерицидными свойствами, сохраняющими при транспортировке продуктов их питательную ценность. Еще одна область использования — изготовление бытовых предметов (например, корпусов радиоэлектронной аппаратуры, деталей медицинских приборов и инструментов, лабораторного оборудования), трубопроводов водоснабжения (с функцией дезинфекции воды от патогенных микроорганизмов) и т. д.

Нанокompозиты на основе смеси полиэтиленов высокого и низкого давления, включающие добавки мелкодисперсного оксида цинка, могут перерабатываться как методом прессования, так и методами литья под давлением и экструзией, что позволяет использовать их в производстве трубной продукции [10].

Цель работы — исследование свойств полимерной композиции на основе смеси полиэтиленов высокого и низкого давления с добавкой наполнителей, содержащих наночастицы оксида цинка.

## Экспериментальная часть

В работе использованы полиэтилен высокого давления [марка 15803-020,  $\rho = 0.917\text{--}0.921 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$ , показатель предела текучести расплава 1.5–2.5 г/10 мин (при температуре 190°C, груз 2.16 кг)], полиэтилен низкого давления [марка HM0349PE,  $\rho = 0.949 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$ , показатель предела текучести расплава 8.3 г/10 мин (температура 190°C, груз 21.6 кг)], оба — производства SOCAR Polymer, Азербайджан.

В качестве нанонаполнителя использовали наночастицы ZnO, стабилизированные полимерной матрицей полиэтилена высокого давления, полученные ранее нами механохимическим способом в расплаве полимера без использования растворителя. Содержание наночастиц 5.0 мас%, размер наночастиц  $39 \pm 1.0 \text{ нм}$ , степень кристалличности 25–45% [13, 14].

Металлсодержащие полимерные композиты получены путем смешения полиэтилена низкого давления с полиэтиленом высокого давления и цинксодержащим нанонаполнителем на лабораторных вальцах при температуре 150°C в течение 15 мин. Для проведения механических испытаний полученные смеси прессовали в виде пластин толщиной 1 мм при 190°C и давлении 10 МПа в течение 10 мин.

Физико-механические показатели полученных композиций: предел прочности при разрыве и относительное удлинение определяли по методике.\* Испытания проведены на приборе RMI-250 (TIRA Maschinenbau GmbH).

Показатель предела текучести расплава определен на приборе «Измеритель индекса текучести расплава» (ООО «МТ-Эталон») при температуре 190°C, груз 2.16 кг.

Рентгенофазовый анализ (РФА) полученных композиций проведен на приборе D2 Phaser (Bruker) при комнатной температуре.

Теплостойкость по Вика полученных композиций определяли на приборе Вика при комнатной температуре.\*\*

Термограммы термической стабильности образцов изучали на термоанализаторе STA6000 (Perkin-Elmer). Испытания проведены в атмосфере воздуха в динамическом режиме при нагреве образца 20 град·мин<sup>-1</sup> от 20 до 500°C. Термостабильность исследуемых образ-

\* ГОСТ 11262–80. Пластмассы. Метод испытания на растяжение. Погрешность не более 1% от измеряемой величины.

\*\* ГОСТ 15088–2014. Пластмассы. Метод определения температуры размягчения термопластов по Вика.

цов, а также композитов, содержащих наночастицы оксида цинка, оценивали по величине потери массы композитов и энергии активации термоокислительной деструкции, рассчитанной методом двойного логарифмирования кривой термографического анализа (ТГА).\*

Сканирующая электронная микроскопия полученных композиций выполнена на приборе SEM\_EDX JSM-IT200LA (Joel).

### Обсуждение результатов

Как видно из данных табл. 1, введение в состав смеси полиэтиленов высокого и низкого давления нанонаполнителя с наночастицами ZnO до 1.0 мас% приводит к увеличению показателя теплостойкости от 155 до 180°C, а дальнейшее увеличение количества нанонаполнителя — уже к снижению этого показателя, что обусловлено, вероятно, микродефектностью полученного композита. В то же время увеличение содержания нанонаполнителя (0.5–1.0 мас%) способствует увеличению показателя текучести расплава от 0.65 до 0.93 (1.0 мас%) и 1.27 г/10 мин (2.0 мас%), что свидетельствует об улучшении текучести композиции и возможности переработки ее как методом прессования, так и методами литья под давлением и экструзией, а также позволяет использовать его в производстве трубной продукции [10].

Введение в состав композиции 0.5–1.0 мас% нанонаполнителя с наночастицами ZnO приводит к увеличению показателя прочности от 16.7 до 19.9 МПа. Дальнейшее увеличение концентрации нанонаполнителя более 1.0 мас% уже ведет к снижению прочности композита (19.0 МПа), что, вероятно, обусловлено агрегацией наночастиц, приводящей к формированию микродефектов в объеме полимерной матрицы.

Кроме того, наличие в композиции 1.0 мас% нанонаполнителя способствует увеличению деформации композита при разрыве в 1.7 раза (табл. 1); это, возможно, обусловлено межфазным взаимодействием цинксодержащих наночастиц в матрице полиэтилена высокого давления с компонентами смеси полиэтиленов высокого и низкого давления.

На дифрактограмме РФА полученного композита (рис. 1) показаны рефлексы, соответствующие смеси полиэтиленов высокого и низкого давления, также наблюдаются рефлексы, характерные для цинксодержащих наночастиц, что соответствует по картотеке

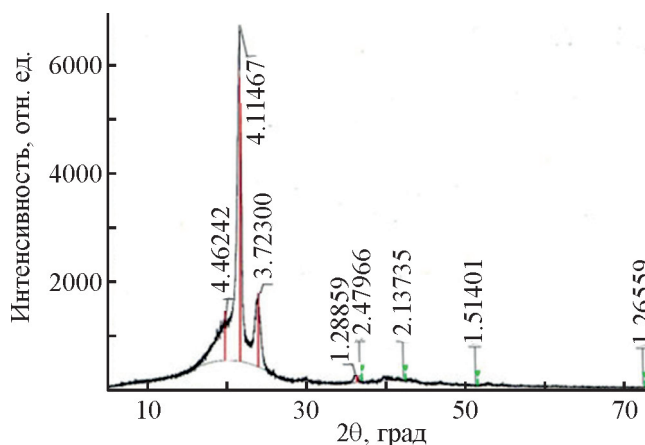


Рис. 1. Дифрактограмма композита полиэтилен высокого давления/полиэтилен низкого давления/нанонаполнитель с наночастицами оксида цинка (1.0 мас%).

ASTM ряду  $d_{hkl}$  ZnO.\*\* Это подтверждает наличие наночастиц оксида цинка в структуре полученного нанокompозита.

Поскольку образцы нанокompозита с 1.0 мас% нанонаполнителя, содержащего наночастицы оксида цинка (табл. 1), имеют наилучшие физико-механические показатели, была изучена термическая стабильность этого образца в сравнении с образцом смеси полиэтилен высокого давления/полиэтилен низкого давления (табл. 2).

Указанные в табл. 2 термические свойства оптимальны. Введение нанонаполнителя, содержащего наночастицы оксида цинка, в состав смесевых полиэтиленов способствует значительному повышению температуры распада образцов: до 400°C потеря массы для обоих исследуемых образцов не наблюдается; при 490°C наблюдается потеря массы 8.0% для исходной смеси, в то время как для композита, содержащего нанонаполнитель с наночастицами оксида цинка, при этой температуре потеря массы составляет только 5.0%, что в 1.6 раза меньше.

Сферолиты каждого отдельного полимера механически смешиваются друг с другом, образуя гетерогенную смесь. Введение в состав смеси нанонаполнителя с наночастицами оксида цинка способствует совместимости компонентов смеси с образованием более мелкосферолитной гомогенной структуры. На рис. 2 показаны микрофотографии исследуемых композиций.

Наблюдаемые изменения свойств при введении в композит нанонаполнителя с наночастицами ZnO находят объяснение в рамках представлений о наличии

\* Практикум по химии и физике полимеров / Под ред. В. Ф. Куренкова. М.: Химия, 1990. С. 253–256.

\*\* d-Spacings (2θ) – 01-071-3645 (Fixed Slit Intensity) —  $Cu_{K\alpha 1}$  1.54056 Å.

**Таблица 1**  
Физико-механические и реологические показатели композиционных материалов

Состав композиции полиэтилен высокого давления/ полиэтилен низкого давления/ нанонаполнитель с наночастицами ZnO, мас%	Предел прочности при разрыве, МПа	Относительное удлинение, %	Теплостойкость по Вика, °С	Предел текучести расплава, г/10 мин
50/50/0	16.7	590	155	0.65
50/50/0.5	17.1	920	165	0.75
49.5/49.5/1.0	19.9	1020	180	0.96
49.0/49.0/2.0	19.0	951	170	1.27

**Таблица 2**  
Термические свойства образцов композиций полиэтилен высокого давления/полиэтилен низкого давления/  
нанонаполнитель с наночастицами ZnO

Состав композиций полиэтилен высокого давления/полиэтилен низкого давления/нанонаполни- тель с наночастицами ZnO, мас%	Температура начала потери массы, °С	$T_{пл}$ , °С	Энергия активации термоокислительной деструкции, кДж·моль <sup>-1</sup>	Потеря массы, %, при температуре, °С				
				400	450	470	480	490
50/50/0	423.37	146.02	232.96	0	1.0	2.5	4.0	8.0
49.5/49.5/1.0	430.00	147.29	267.20	0	0.5	2.0	2.5	5.0

Примечание. Использование других соотношений в составе композиций (табл. 1) приводит к ухудшению свойств полученного нанокомпозита.

межфазного слоя [15]. На свойства полимерных композитов заметно влияют надмолекулярная структура полимера (размер сферолитов, степень кристалличности, наличие различных функциональных групп и разных разветвлений и т. п.) и межфазное взаимодействие на границе раздела [16]. Используемые в работе металлсодержащие наночастицы, располагаясь на границе межфазного слоя структурных элементов полиэтилена высокого давления и полиэтилена низ-

кого давления, формируют в расплаве композиции гетерогенные центры зародышеобразования, которые в процессе ступенчатого охлаждения нанокомпозита создают дополнительные центры кристаллизации, способствующие улучшению процесса кристаллизации и формированию мелкосферолитной структуры.

Проведенные исследования показали, что 0.5–1.0 мас%) нанонаполнителя, вводимые в полимер,

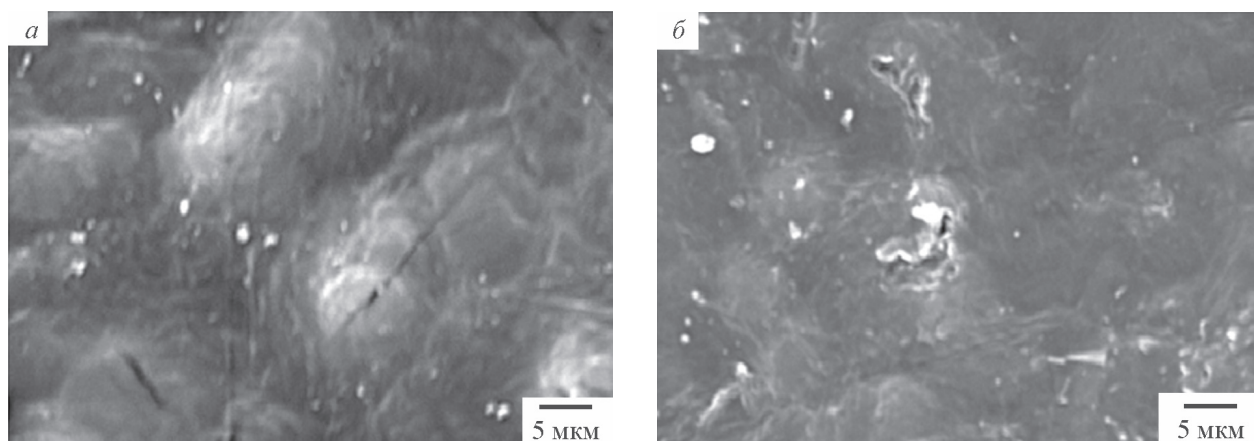


Рис. 2. Микрофотографии композиций: *а* — полиэтилен высокого давления/полиэтилен низкого давления, *б* — полиэтилен высокого давления/полиэтилен низкого давления/нанонаполнитель с наночастицами оксида цинка (1.0 мас%).

очевидно, играют роль структурообразователей — искусственных зародышей кристаллизации, что способствует возникновению в полимере мелкосферолитной структуры, характеризующейся улучшенными физико-механическими, реологическими, термическими и теплофизическими свойствами полученного нанокompозита [15, 16].

### Выводы

Улучшены прочностные, деформационные показатели, а также термоокислительная стабильность композитов на основе смеси полиэтиленов высокого и низкого давления с добавкой наполнителей, содержащих наночастицы оксидов цинка, стабилизированные полимерной матрицей полиэтилена высокого давления; это, по-видимому, обусловлено межфазным взаимодействием цинксодержащих наночастиц с компонентами полимерной композиции. Нанокompозиты на основе смеси полиэтиленов высокого и низкого давления, содержащие наночастицы ZnO, обладают повышенными эксплуатационными, деформационно-прочностными, теплофизическими и бактерицидными свойствами и могут быть рекомендованы в качестве конструкционных материалов при создании изделий технического назначения (высокоэффективных материалов при изготовлении транспортных средств — топливных баков, корпусов радиоэлектронной аппаратуры и деталей медицинских приборов и инструментов), изоляции в электрических приборах в электронике; в производстве герметичной упаковки для пищевых продуктов, сохраняющей питательную ценность продуктов и обладающей достаточной механической прочностью, термостойкостью, эластичностью и бактерицидностью.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

### Информация об авторах

*Курбанова Нушаба Исмаил кызы*, д.х.н., руководитель лаборатории «Нанополимерные композиты» Института полимерных материалов Министерства науки и образования Азербайджанской Республики  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9519-0091>

*Гулиева Туркан Мушвиг кызы*, к.х.н., с.н.с. лаборатории «Нанополимерные композиты» Института полимерных материалов Министерства науки и образования Азербайджанской Республики  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9296-301X>

*Мамедова Гюнай Гусейн кызы*, докторант Азербайджанского государственного университета нефти и промышленности

ORCID: <https://orcid.org/0009-0002-9040-3630>

*Искендерова Эсфира Гудрат кызы*, инженер отдела физико-химических анализов Института полимерных материалов Министерства науки и образования Азербайджанской Республики

ORCID: <https://orcid.org/0009-0007-5592-6942>

### Список литературы

- [1] *Каблов Е. Н.* Стратегические направления развития материалов и технологий на период до 2030 года // *Авиац. материалы и технологии*. 2012. № 5. С. 1–21.
- [2] *Каблов Е. Н.* Материалы нового поколения и цифровые технологии их переработки // *Вестн. РАН*. 2020. Т. 90. № 4. С. 331–334.  
<https://doi.org/10.31857/S0869587320040052>
- [3] *Лавров Н. А., Белухичев Е. В.* Теоретические основы и механизмы совмещения полимеров // *Пласт. массы*. 2023. № 5–6. С. 8–11.  
<https://doi.org/10.35164/0554-2901-2023-5-6-8-11>
- [4] *Николайчик Ю. А., Куис Д. В., Свидунович Н. А., Ровин С. Л.* Общие проблемы развития и внедрения наноматериалов и нанотехнологий // *Литье и металлургия*. 2020. № 4. С. 152–162.  
<https://doi.org/10.21122/1683-6065-2020-4-152-162>
- [5] *Mustafayeva F. A., Kakhramanov N. T.* Thermomechanical properties of composite based on mixtures of high and low density polyethylenes // *Chem. Problems*. 2023. N 1 (21). P. 41–47.  
<https://doi.org/10.32737/2221-8688-2023-1-41-47>
- [6] *Mustafayeva F. A., Kakhramanov N. T., Ismayilov I. A., Khamedova L. Kh., Martynova G. S.* Physicomechanical properties of high and low density polyethylene mixtures and modified compositions on their basis // *Chem. Problems*. 2020. N 3 (18). P. 336–342.  
<https://doi.org/10.32737/2221-8688-2020-3-336-342>
- [7] *Кахраманов Н. Т., Мустафаева Ф. А., Арзуманова Н. Б.* Физико-механические свойства нанокompозитов на основе монтмориллонита и полиэтилена высокой и низкой плотности // *Композиты и наноструктуры*. 2018. Т. 10. № 2 (38). С. 79–84.  
<https://www.elibrary.ru/uzfosv>
- [8] *Курбанова Н. И., Рагимова С. К., Алимйрзоева Н. А., Медяков В. В., Ищенко Н. Я.* Цинксодержащие нанокompозиты на основе изотактического полипропилена и полиэтилена высокого давления // *Перспектив. материалы*. 2021. № 11. С. 47–53.  
<https://doi.org/10.30791/1028-978X-2021-11-47-53>  
[*Kurbanova N. I., Ragimova S. K., Alimirzoeva N. A., Ishenko N. Ya., Medyakov V. V.* Composites based on isotactic polypropylene and high-pressure

- polyethylene with zinc-containing nanofillers // *Inorg. Mater. Appl. Res.* 2022 .V. 13. N 2. P. 485–488.  
<https://doi.org/10.1134/S2075113322020253>].
- [9] Курбанова Н. И., Гулиева Т. М., Ищенко Н. Я. Получение и исследование свойств металлсодержащих нанокompозитов на основе изотактического полипропилена и бутадиен-нитрильного каучука // *ЖПХ.* 2021. Т. 94. № 1. С. 21–25.  
<https://doi.org/10.31857/S0044461821010035>  
[Kurbanova N. I., Guliyeva T. M., Ishenko N. Ya. Preparation and properties of metal-containing nanocomposites based on isotactic polypropylene and butadiene–acrylonitrile rubber // *Russ. J. Appl. Chem.* 2021. V. 94. N 1. P. 17–21.  
<https://doi.org/10.1134/S1070427221010031>].
- [10] Бекмуханов К. Д., Капашева А. Т. Эффективность применения трубопроводов из полиэтиленовых труб // *Polish J. Sci.* 2019. N 21–1 (21). P. 12–15.  
<https://www.elibrary.ru/njxphi>
- [11] Esmailzadeh H., Sangpour P., Shahrzad F., Hejazi J., Khaksar R. Effect of nanocomposite packaging ZnO containing on growth of *Bacillus subtilis* and *Enterobacter aerogenes* // *Mater. Sci. & Eng.: C-Materials for Biological Applications.* 2016. V. 5. N 1. P. 1058–1063.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.msec.2015.09.078>
- [12] Kurbanova N. I., Ragimova S. K., Bakhshaliyeva K. F. Preparation of metal containing nanocomposites based on high pressure polyethylene and research into their bactericidal properties // *Chem. Problems.* 2019. N 2 (17). P. 296–301.  
<https://doi.org/10.32737/2221-8688-2019-2-296-301>
- [13] Kurbanova N. I., Alimirzoeva N. A., Guseinova Z. N., Nurullayeva D. R. Ecological method of preparation of metal-containing nanoparticles in polyethylene matrix // 3rd Int. Turkic World Conf. on Chem. Sci. and Technol. (ITWCCST). 10–13 September, 2017. Baku, Azerbaijan. P. 98 ([www.itwccst2017.com](http://www.itwccst2017.com))
- [14] Ragimova S. K. Obtaining the metal-containing nanoparticles in polyethylene matrix by mechanochemical method and study of their properties // *Az. Chem. J.* 2020. N 2. P. 20–25.  
<https://doi.org/10.32737/0005-2531-2020-2-2025>
- [15] Помогайло А. Д. Молекулярные полимер-полимерные композиции. Синтетические аспекты // *Успехи химии.* 2002. Т. 71. № 1. С. 5–38.  
<https://doi.org/10.1070/RC2002v071n01ABEH000681>  
[Potmogailo A. D. Molecular polymer–polymer compositions. Synthetic aspects // *Russ. Chem. Rev.* 2002. V. 71. N 1. P. 1–32 (in Russ.)].
- [16] Кулезнев В. Н. Смеси полимеров. М.: Химия, 1980. 308 с.