

# **Термомеханические свойства нанокомпозитов на основе клиноптилолита и сополимера этилена с гексеном**

**Н. Т. Каҳраманов, И. В. Байрамова, С. С. Песецкий**

Исследовано влияние концентрации клиноптилолита на термомеханические свойства нанокомпозитов на основе сополимера этилена с гексеном. Концентрацию клиноптилолита варьировали от 0,5 до 20 масс. %. Установлено, что с увеличением концентрации наполнителя наблюдается повышение температуры размягчения нанокомпозита от 113 до 126 °С. Показано раздельное влияние сшивающих агентов вулканизации — пероксида дикумила и серы на основные физико-механические свойства нанокомпозитов. Найдено, что наиболее высокими значениями разрушающего напряжения обладают композиции, содержащие 5 масс. % клиноптилолита и 0,5 масс. % пероксида дикумила. Исследовано влияние серной вулканизации на свойства нанокомпозитов. В отличии от пероксидной вулканизации, серная способствует некоторому возрастанию теплостойкости образцов при сохранении на достаточно хорошем уровне разрушающего напряжения, относительного удлинения и текучести расплава. Исследованы термомеханические свойства вулканизованных пероксидом и серой нанокомпозитов.

**Ключевые слова:** термомеханические кривые, клиноптилолит, пероксид дикумила, сера, сшитая структура, нанокомпозит.

**DOI: 10.30791/1028-978X-2020-4-58-66**

## **Введение**

За последние годы значительно возрос интерес к разработке и исследованию нанокомпозитов на основе полиолефинов и минеральных наполнителей. Это связано с тем, что подобные исследования в области материаловедения являются весьма интересными и перспективными [1 – 3]. Первостепенное значение приобретают исследования направленные на изучение основных принципов получения полимерных нанокомпозитов [4]. Вопрос не только в том, как наполнитель влияет на изменение свойств исходной полимерной матрицы, но и в том, по какому механизму происходит формирование микрогетерогенных структур в минерально-полимерных системах. Особый интерес вызывают разработки по использованию наночастиц слоистого силиката в качестве усилителя нанокомпозитов, ярким представителем которого является клиноптиллолит. Под усилением компо-

зитов имеется ввиду повышение деформационно-прочных характеристик [5].

Несмотря на большое число работ в области исследования полиолефинов, практически отсутствуют исследования по модификации структуры и свойств сополимеров этилена с  $\alpha$ -олефинами, которые называют линейными полиэтиленами низкой плотности (ЛПЭНП). К числу этих полимеров относятся сополимеры этилена с бутеном-1, с пентеном-1, гексеном-1 и т.д. При этом, по мере увеличения длины бокового заместителя эффективность действия  $\alpha$ -олефинов на надмолекулярную структуру и свойства существенно возрастает. Совсем ограничены исследования по изучению влияния наполнителей, в особенности наночастиц на термодеформационные свойства вышеуказанных сополимеров [6]. В этом отношении метод термомеханических исследований является одним из информативных методов анализа фазового состояния нанокомпозитов.

Цель данной работы — исследование влияния концентрации клиноптилолита на физико-механические свойства и закономерность изменения термодеформационных характеристик композитных материалов на основе ЛПЭНП.

### Экспериментальная часть

В качестве полимерной матрицы использовали ЛПЭНП, представляющий собой сополимер этилена с гексеном-1 (СЭГ) марки РЕ6438R, характеризующийся следующими свойствами: плотность — 0,932г/см<sup>3</sup>, разрушающее напряжение — 37,4 МПа, относительное удлинение — 810 %, модуль упругости при изгибе — 712 МПа, температура плавления — 127 °C, теплостойкость по Вика — 115 °C, показатель текучести расплава (ПТР) — 5,12 г/10 мин, степень кристалличности — 75 %.

Клиноптилолит (КТЛ) Агадского месторождения Азербайджана, типичная оксидная формула которого  $(\text{Na}_2\text{K}_2)\text{OAl}_2\text{O}_3 \cdot 10 \text{ SiO}_2 \cdot 8 \text{ H}_2\text{O}$ , а вероятная кристаллическая —  $\text{Ca}_{4,5}\text{Al}_9\text{SiO}_{24}\text{O}_{72}$ . Мелкодисперсный клиноптилолит был представлен Институтом геологии и геофизики НАН Азербайджана.

Наночастицы КТЛ получали на аналитической мельнице А-11 при максимальной скорости вращения ротора 30000 об/мин.

Размер наночастиц композитов определяли на приборе модели STA PT1600 Linseiz Германия, который изменялся в интервале 70 – 110 нм.

Наночастицы вводили в состав ЛПЭНП на вальцах при температуре 180 – 190 °C в течении 7 мин.

Пероксид дикумила (ПД) — светложелтый порошок, с температурой плавления  $T_{\text{пл}} = 40$  °C, предназначен для получения сшитых полимерных материалов.

Серу довольно широко используют при вулканизации синтетических каучуков. Молекулы ромбической ( $\alpha$ -S) и моноклинной ( $\beta$ -S) модификаций серы содержат по 8 атомов серы, которые соединены в замкнутый цикл одинарными ковалентными связями. В обычных условиях сера имеет ромбическую модификацию. Представляет собой желтое твердое кристаллическое вещество с плотностью 2,07 г/см<sup>3</sup>. Плавится при 113 °C. При плавлении сера увеличивается в объеме и становится желтой жидкостью, которая буреет при температуре 160 °C и превращается в вязкую темно-коричневую массу при достижении около 190 °C.

Разрушающее напряжение и относительное удлинение композитов определяли на разрывной ма-

шине ZE-100 при скорости растяжения 50 мм/мин в соответствии с ГОСТ 11262-80, тип образца — 1, общая длина образца — 115 мм, расчетная длина — 25 мм, ширина рабочей части — 6 мм, толщина — 1 мм. Образцы прессовали при температуре 190 °C и давлении 50 МПа.

Показатель текучести расплава (ПТР) определяли на реометре марки MELT FLOW TESTER, CEAST MF50 (INSTRON, Италия) при температуре 190 °C и нагрузке 5 кг, диаметр капилляра — 2 мм, длина 8 мм (разброс показаний составляет ± 5,0 %).

Теплостойкость нанокомпозитов определяли по методу Вика в соответствии с ГОСТ 15088-2014 на приборе RR/HDV2, при скорости нагрева 50 °C/ч.

Температуру плавления находили методом дифференциального-термического анализа (ДТА) на дериватографе марки Q-15002D2 фирмы МОМ системы Паулик, Паулик и Эрдей (Венгрия), скорость нагрева — 5 °C/мин.

Термомеханические свойства изучали на приборе Канавца. Деформацию образца под действием постоянной нагрузки измеряли при последовательно изменяющихся температурах ( $T$ ). При построении термомеханической кривой полимера  $\Delta = f(T)$  очень важно охватить по возможности все температурные области существования полимера — стеклообразное (кристаллическое), высокоэластическое и вязкотекущее состояния. Термомеханические кривые отражают все возможные физические, физико-химические и химические изменения, протекающие в образце в процессе изменения температуры эксперимента и, тем самым, позволяют получить достоверную информацию о значимых для переработки полимеров температурных переходах.

### Результаты и их обсуждение

В рассматриваемых полимерно-минеральных системах, как правило, образуются гетерогенные структуры, которые при определенных соотношениях компонентов смеси могут способствовать усилению композитов. Для понимания механизма этого процесса необходимо принимать во внимание все факторы, влияющие на свойства композитного материала: химическую природу полимера и наполнителя, тип наполнителя, совместимость компонентов смеси, фазовое состояние полимера, адгезию полимерных макроцепей к поверхности твердых частиц. Немаловажное значение приобретает изучение влияние процесса химического сшивания или формирования пространственной

структуры на закономерность изменения основных свойств полимерной матрицы [7].

Следует принимать во внимание и концентрационный фактор. Так, например, при малых содержаниях наполнителя, последний проявляет свойства зародышобразователя, как основу формирования гетерогенных структурных образований, улучшающих свойства композитного материала [8]. При использовании наполнителя наноразмерного уровня, мы имеем дело с твердыми частицами с развитой поверхностью, которые фактически бывают соизмеримыми с первичными кристаллическими образованиями полимерной матрицы. Последнее обстоятельство имеет исключительно важное значение, так как позволяет считать, что ориентационные процессы на поверхности наночастиц происходят в достаточно полной мере и с большей скоростью. Опубликованные нами ранее исследования подтвердили наши предположения о высокой скорости кристаллизации нанокомпозитов на основе полиолефинов и минеральных наполнителей [9].

Для ясного понимания процессов, происходящих в нанокомпозитах в широком интервале температур, представлялось интересным более подробно остановиться на исследовании их термомеханических свойств. Этот метод позволяет получить обширную информацию о поведении наночастиц в полимерной матрице в твердом и вязкотекучем состояниях.

В качестве объекта исследования использовали СЭГ и КТЛ. Концентрацию наночастиц варьировали в пределах 0,5 – 20 масс. %. Обычно концентрацию наночастиц в полимерной матрице варьируют до 5,0 масс. %, так как, чем меньше размер частиц, тем их больше в единице массы наполнителя. В данном случае, предстояло выяснить влияние за-пределных концентраций наночастиц на характер изменения термомеханических кривых. На рис. 1 приведены термомеханические кривые зависимости деформации от концентрации КТЛ. Анализируя термомеханические кривые на рис. 1 можно установить, что для исходного СЭГ и нанокомпозитов с содержанием КТЛ 0,5 – 1,0 масс. % термомеханические кривые практически совпадают с СЭГ. Согласно этим кривым при 113 °C происходит фазовый переход — из твердого состояния в вязкотекучее. Начиная с содержания наполнителя 5 масс. % и выше термомеханические кривые несколько отличаются от исходного СЭГ. Так, например при содержании КТЛ 5 масс. % температура фазового перехода возрастает до 115 °C, а область вязкотекучего состояния растягивается до 134 °C.

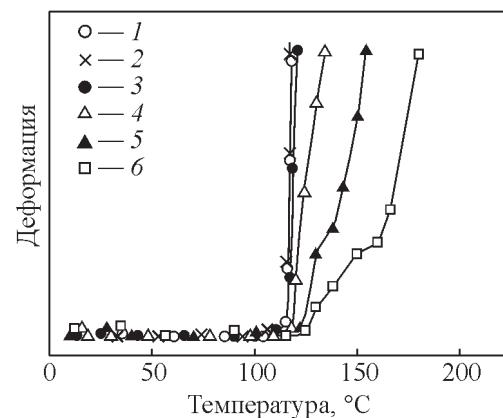


Рис. 1. Влияние концентрации КТЛ на термомеханические свойства нанокомпозитов СЭГ + КТЛ, масс. %: 1 — исходный СЭГ; 2 — 0,5; 3 — 1,0; 4 — 5,0; 5 — 10; 6 — 20.

Fig. 1. The effect of CTL concentration on the thermomechanical properties of СEH + CTL nanocomposites, wt. % : 1 — initial СEH; 2 — 0.5; 3 — 1.0; 4 — 5.0; 5 — 10; 6 — 20.

При содержании наполнителя 10 и 20 масс. % температура фазового перехода возрастает соответственно от 121 до 126 °C. Взаимодействие макросегментов макромолекул с поверхностью наночастиц уменьшает их подвижность, что естественным образом оказывается на повышении температуры размягчения полимерной матрицы.

Другим немаловажным моментом является то, что введение наполнителя в кристаллизующиеся полимеры практически не приводит к изменению температуры плавления нанокомпозитов. Так, например, экспериментально методом ДТА было установлено, что введение наночастиц КТЛ до 10 масс. % не изменяет температуру плавления композита. Иначе говоря, полученные данные можно объяснить тем, что при таких концентрациях наполнителя не происходит нарушения дальнего порядка в процессе кристаллизации. Однако, при концентрации наполнителя выше 10 масс. % наблюдается повышение температуры плавления от 127 до 129 °C. Обнаруженная закономерность позволяет утверждать, что при концентрации КТЛ равной 20 масс. % по всей вероятности имеет место нарушение кристаллизационных процессов в присутствии большого числа наночастиц, затрудняющих не только сегментальную подвижность “проходных цепей”, но и скорость роста кристаллитов.

В основном разница в изменении термомеханических кривых появляется в области вязкотекучего

состояния. Так например, при содержании КТЛ 10 масс. % на термомеханической кривой в области 130 – 137 °С образуется небольшое плато, в то время, как у образцов с содержанием КТЛ 20 масс. % это плато наиболее отчетливо проявляется в температурной области 138 – 162 °С. Образующиеся плато на этих кривых однозначно свидетельствуют о том, что указанные закономерности связаны с неравномерным изменением вязкости расплава от температуры. Для интерпретации обнаруженных закономерностей следует, прежде всего, указать на то, что КТЛ относится к числу слоистых минералов, частицы которого под воздействием температуры могут распадаться на еще более мелкие частицы. Кроме того, известно, что в межслоевом пространстве подобного типа слоистых минералов содержатся полярные жидкости, глицерин, стеараты, которые после распада частиц мигрируют в полимерную матрицу [10]. Действуя подобно агентам смазки, они способствуют изменению вязкости расплава нанокомпозитов в сторону ее уменьшения. При содержании КТЛ 20 масс. % этот эффект в наибольшей степени проявляется на термомеханических кривых. У этого композита область вязкотекучего состояния еще более расширяется и составляет 128 – 181 °С. Измерение текучести расплава нанокомпозитов подтвердило наше предположение — с возрастанием концентрации КТЛ в пределах 0,5; 1,0; 5,0; 10 и 20 масс. % наблюдается повышение ПТР образцов соответственно до 5,8; 6,4; 7,5; 7,2 и 6,3 г/10 мин.

В процессе термомеханических измерений фазовый переход из твердого в вязкотекучее состояние характеризует температуры размягчения образцов, которые при сопоставлении с данными по измерению теплостойкости методом Вика бывают примерно близки по значению. Так, например, с увеличением концентрации КТЛ в пределах 0,5; 1,0; 5,0; 10 и 20 масс. % теплостойкость изменялась следующим образом: исходный СЭГ — 115 °С, у нанокомпозитов соответственно — 115, 115, 117, 119, 123 °С.

В процессе исследования нанокомпозитов очень важным моментом является подбор условий для получения пространственно-сшитых наполненных систем. Этому вопросу в литературе уделено недостаточное внимание, несмотря на то, что именно сшивка способствует значительному повышению теплостойкости композитных материалов. Многие авторы связывают это обстоятельство с тем, что получение композитных материалов в процессе экструзии с одновременным использованием сшивающих агентов связано с определенны-

ми технологическими трудностями. Трудности эти заключаются в том, что в процессе одновременного введения наполнителя и сшивающего агента последний может способствовать формированию в материальном цилиндре экструдера трехмерных сшитых материалов, полностью теряющих способность композитов к переработке, то есть у образцов ПТР практически становится равным нулю. Поэтому, при проведении подобных исследований чрезмерно важное значение приобретает подбор сшивающих агентов и соответственно выбор их максимально допустимой концентрации, обеспечивающей их нормальную переработку методами экструзии и литья под давлением.

Для этого, видимо правильно будет вначале рассмотреть, как сшивающие агенты влияют на основные свойства нанокомпозитов. В качестве сшивающего агента использовали ПД и серу. В табл. 1 представлены результаты исследования влияния концентрации ПД на физико-механические и технологические свойства вулканизованных нанокомпозитов. Анализируя данные представленные в табл. 1 можно установить, что независимо от содержания наполнителя введение 1,0 – 2,0 масс. % ПД приводит практически к нулевому значению ПТР нанокомпозитов. Как видно из табл. 1, концентрация ПД оказывает довольно существенное влияние на свойства нанокомпозитов. Наиболее высокое значение разрушающего напряжения достигается у образца, содержащего 5,0 масс. % КТЛ и 0,5 масс. % ПД. При этом найдено, что, чем выше концентрация наполнителя в составе композита, тем при более низкой концентрации ПД происходит ухудшение разрушающего напряжения. Так, например, при 20 масс. % содержании КТЛ прочность материала начинает ухудшаться даже при введении 0,5 масс. % ПД. Все это объясняется тем, что в процессе кристаллизации из расплава и роста сферолитных образований наночастицы выталкиваются в аморфную область. И по мере их скопления в этой области они затрудняют конформационную подвижность “проходных” цепей. И, чем больше концентрация наполнителя и сшивающего агента, тем сильнее оказывается их влияние на конформационную подвижность проходных цепей, вплоть до полного их блокирования. В итоге, даже при небольшой одноосной деформации образцов на растяжение, проходные цепи разрываются, вызывая тем самым ухудшение значений разрушающего напряжения и относительного удлинения [8, 11, 12]. Согласно экспериментальным данным, приведенным в табл. 1, с ростом концентрации КТЛ и ПД происходит монотонное

Таблица 1

## Влияние концентрации ПД и КТЛ на свойства нанокомпозитов на основе СЭГ + КТЛ

Table 1

The effect of DP and CTL concentration on the properties of nanocomposites based on СEH + CTL

№	Состав нанокомпозита, масс. %	Разрушающее напряжение, МПа	Относительное удлинение, %	ПТР г/10 мин	Теплостойкость, °C	Температура плавления, °C
1	СЭГ	37,4	810	5,1	115	127
2	СЭГ + 0,5 КТЛ + 0,25 ПД	39,1	755	3,1	117	127
3	СЭГ + 0,5 КТЛ + 0,5 ПД	40,6	345	1,6	125	129
4	СЭГ + 0,5 КТЛ + 1,0 ПД	38,5	75	0,1	135	137
5	СЭГ + 0,5 КТЛ + 2,0 ПД	31,8	30	—	148	150
6	СЭГ + 1,0 КТЛ + 0,25 ПД	39,7	740	3,0	117	127
7	СЭГ + 1,0 КТЛ + 0,5 ПД	41,3	350	1,4	125	128
8	СЭГ + 1,0 КТЛ + 1,0 ПД	40,6	65	0,1	135	138
9	СЭГ + 1,0 КТЛ + 2,0 ПД	32,0	30	—	147	152
10	СЭГ + 5,0 КТЛ + 0,25 ПД	40,4	585	2,2	118	127
<b>11</b>	<b>СЭГ + 5,0 КТЛ + 0,5 ПД</b>	<b>42,3</b>	<b>290</b>	<b>1,0</b>	<b>126</b>	<b>129</b>
12	СЭГ + 5,0 КТЛ + 1,0 ПД	35,6	65	—	137	141
13	СЭГ + 5,0 КТЛ + 2,0 ПД	29,7	30	—	151	155
14	СЭГ + 10 КТЛ + 0,25 ПД	37,8	170	1,5	118	127
15	СЭГ + 10 КТЛ + 0,5 ПД	38,4	105	0,6	126	130
16	СЭГ + 10 КТЛ + 1,0 ПД	34,2	60	—	138	142
17	СЭГ + 10 КТЛ + 2,0 ПД	27,4	20	—	152	157
18	СЭГ + 20 КТЛ + 0,25 ПД	32,1	75	0,7	118	128
19	СЭГ + 20 КТЛ + 0,5 ПД	26,3	70	0,1	126	132
20	СЭГ + 20 КТЛ + 1,0 ПД	21,7	35	—	139	145
21	СЭГ + 20 КТЛ + 2,0 ПД	16,5	15	—	155	161

возрастание теплостойкости химически сшитых нанокомпозитов. Объяснить это можно тем, что пероксидная сшивка макроцепей полимерной матрицы затормаживает процесс термофлуктуационного распада ее полукристаллической структуры. По мере увеличения степени сшивки и формирования густосетчатой структуры, термофлуктуационный спад сдвигается в область более высоких температур, характеризующей теплостойкость материала. Это подтверждают результаты исследования температуры плавления нанокомпозитов. Как видно из табл. 1, с увеличением концентрации ПД наблюдается закономерное возрастание температуры плавления нанокомпозитов. Анализируя эти данные можно заметить, что изменение температуры плавления и теплостойкости образцов в большей степени зависит не от концентрации КТЛ, а от содержания ПД.

Исследовано влияние серной вулканизации на изменение свойств нанокомпозитов (табл. 2). Сопоставляя данные табл. 2 можно установить, что в отличие от ПД введение серы способству-

ет получению сравнительно лучших результатов. Наилучшие показатели по физико-механическим свойствам имеют образцы с содержанием КТЛ 5,0 масс. % и серы 5,0 масс. %. Кроме того, можно заметить, что серная вулканизация имеет одно очень важное преимущество перед пероксидной и заключается в сохранении ПТР образцом на уровне достаточном для их переработки методами экструзии и литья под давлением. Другое преимущество проявляется в сохранении относительного удлинения образцов на сравнительно высоком уровне. Что касается теплостойкости и температуры плавления нанокомпозитов, то и в данном случае значения их показателей в некоторой степени возрастают при увеличении концентрации серы. Если судить по механизму процесса вулканизации, то в данном случае следует исходить из того, что восьмичленная циклическая структура серы под действием температуры разрывается с образованием двух концевых активных радикалов, способных присоединяться не только по месту разрыва концевых и трансвиниленовых двойных связей поли-

Таблица 2

Влияние концентрации серы и КТЛ на свойства нанокомпозитов на основе СЭГ+КТЛ

Table 2

The effect of sulfur and CTL concentrations on the properties of nanocomposites based on СEH + CTL

№	Состав нанокомпозита, масс. % (S — сера)	Разрушающее напряжение, МПа	Относительное удлинение, %	ПТР г/10 мин	Теплостойкость, °C	Температура плавления, °C
1	СЭГ + 0,5 КТЛ + 3,0 S	38,2	645	4,2	117	127
2	СЭГ + 0,5 КТЛ + 5,0 S	40,4	435	3,4	119	127
3	СЭГ + 0,5 КТЛ + 7,0 S	39,3	215	1,9	120	129
4	СЭГ + 0,5 КТЛ + 10 S	35,5	120	0,3	122	130
5	СЭГ + 1,0 КТЛ + 3,0 S	38,5	650	4,3	117	127
6	СЭГ + 1,0 КТЛ + 5,0 S	41,0	430	3,2	118	127
7	СЭГ + 1,0 КТЛ + 7,0 S	40,7	220	1,8	120	128
8	СЭГ + 1,0 КТЛ + 10 S	35,0	125	0,5	122	130
9	СЭГ + 5,0 КТЛ + 3,0 S	41,4	435	4,8	117	127
<b>10</b>	<b>СЭГ + 5,0 КТЛ + 5,0 S</b>	<b>42,0</b>	<b>340</b>	<b>4,0</b>	<b>118</b>	<b>127</b>
11	СЭГ + 5,0 КТЛ + 7,0 S	38,6	155	2,3	121	128
12	СЭГ + 5,0 КТЛ + 10 S	32,7	90	0,8	123	130
13	СЭГ + 10 КТЛ + 3,0 S	37,8	210	5,2	117	127
14	СЭГ + 10 КТЛ + 5,0 S	39,9	125	4,1	119	128
15	СЭГ + 10 КТЛ + 7,0 S	38,1	80	2,4	122	129
16	СЭГ + 10 КТЛ + 10 S	31,4	50	1,0	124	130
17	СЭГ + 20 КТЛ + 3,0 S	36,2	95	3,7	117	127
18	СЭГ + 20 КТЛ + 5,0 S	37,6	60	2,9	120	128
19	СЭГ + 20 КТЛ + 7,0 S	34,7	45	1,1	122	130
20	СЭГ + 20 КТЛ + 10 S	28,4	25	0,4	125	130

мерной матрицы, но и в  $\alpha$ -положении к третичным углеродным атомам [13]. Длинная восьмичленная молекула серы способствует образованию гибких

поперечных связей, в то время, как пероксидные радикалы, образуют макрорадикалы, после рекомбинации которых образуются жесткие поперечные

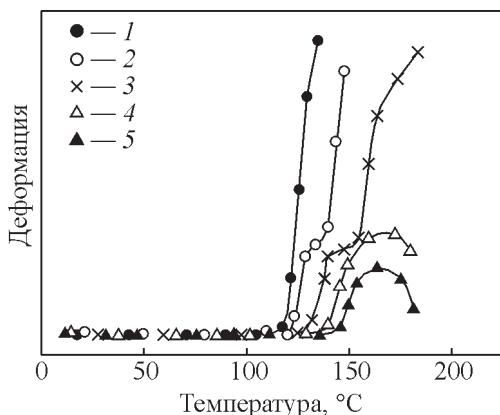


Рис. 2. Влияние концентрации ПД на термомеханические свойства нанокомпозита СЭГ + 5,0 масс. % КТЛ, масс. %: 1 — СЭГ + 5,0 масс. %; 2 — 0,25; 3 — 0,5; 4 — 1,0; 5 — 2,0.

Fig. 2. The effect of DP concentration on the thermomechanical properties of a СEH + 5.0 wt. % CTL nanocomposite, wt. %: 1 — SEH + 5.0 wt. %; 2 — 0.25; 3 — 0.5; 4 — 1.0; 5 — 2.0.

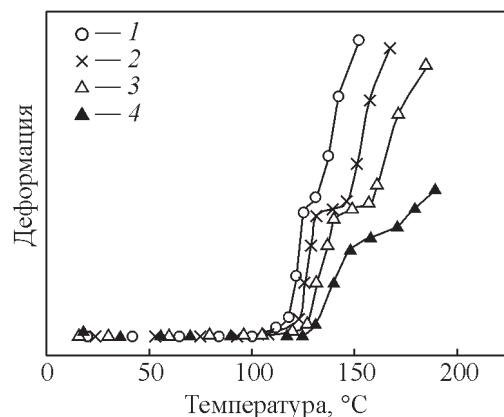


Рис. 3. Влияние концентрации серы на термомеханические свойства нанокомпозита СЭГ + 5,0 масс. % КТЛ, масс. %: 1 — 3,0; 2 — 5,0; 3 — 7,0; 4 — 10.

Fig. 3. The effect of sulfur concentration on the thermomechanical properties of a СEH + 5.0 wt. % CTL nanocomposite, wt. %: 1 — 3.0; 2 — 5.0; 3 — 7.0; 4 — 10.

—С—С-связи. Именно эта разница в механизме образования сшитой структуры, собственно, и обуславливает существенные различия в конечных свойствах вулканизованных нанокомпозитов.

Это обстоятельство хорошо подтверждают результаты исследования термомеханических свойств вулканизованных ПД и серой нанокомпозитов, представленных на рис. 2 и 3. На рис. 2 приведены термомеханические кривые зависимости нанокомпозитов с содержанием КТЛ 5 масс. %, вулканизованных ПД.

Как видно из рис. 2, по мере увеличения концентрации ПД от 0,25 до 2,0 масс. % наблюдается закономерное возрастание температуры размягчения нанокомпозитов от 120 до 142 °С. Установлено, что при введении даже 0,25 масс. % ПД на термомеханической кривой в области вязко-текущего состояния образуется небольшое плато. При введении 0,5 масс. % ПД в этой области отчетливо проявляется плато, характеризующее высокоэластическую область деформации характерную для резин. Дальнейшее возрастание концентрации ПД от 1,0 до 2,0 масс. % способствует тому, что образцы при температуре 159 – 170 °С переходят в стеклообразное состояние. Резкое снижение деформации рассматриваемых образцов свидетельствует о формировании густосетчатой структуры, при котором полностью теряется текучесть расплава и способность к высокоэластической деформации.

Для сравнения на рис. 3 приведены термомеханические кривые зависимости вулканизованных серой нанокомпозитов. Из сопоставительного анализа термомеханических кривых на рис. 3 можно заметить, что с увеличением концентрации серы наблюдается образование области высокоэластической деформации, характерной для резин. И, чем больше концентрация серы, тем больше расширяется область высокоэластической деформации. В рассматриваемом концентрационном интервале не установлен процесс ухудшения деформационной способности рассматриваемых композитных материалов.

## **Выводы**

Для исследования влияния концентрации клиноптилолита на физико-механические свойства и закономерность изменения термодеформационных характеристик композитных материалов на основе ЛПЭНП использован метод термомеханических исследований в широком температурном поле, которых оказался достаточно информативным методом оценки структурных особенностей и фазового состояния нанокомпозитов.

Показано, что с увеличением концентрации КТЛ в составе СЭГ наблюдается некоторое возрастание температуры размягчения нанокомпозитов.

Использование ПД и серы в качестве сшивающих агентов позволило получить нанокомпозиты с высокими значениями теплостойкости и разрушающего напряжения при сохранении на удовлетворительном уровне перерабатываемости образцов при определенных соотношениях компонентов смеси.

## **Литература**

1. Полимерные композиционные материалы. Свойства. Структура. Технологии. Под ред. А.А. Берлина. СПб.: Профессия, 2009, 560 с.
2. Ермаков С.Н., Кербер М.Л., Кравченко Т.П. Химическая модификация и смешение полимеров при реакционной экструзии. Пластические массы, 2007, № 10, с. 32 – 41.
3. Ольхов А.А., Румянцев Б.М., Гольштрах М.А. и др. Структурные параметры полимерного композиционного материала на основе полиэтилена и нанокристаллического кремния. Пластические массы, 2013, № 10, с. 6 – 8.
4. Иванчев С.С., Озерин А.Н. Наноструктуры в полимерных системах. Высокомолекулярные соединения, 2006, т. 48, № 8Б, с. 1541 – 1544.
5. Старокодомский Д.Л. Физико-механические свойства и микро наноструктура эпоксидных композитов наполненных, гипсом, мелом и цементом. Композиты и наноструктуры, 2018, т. 10, № 1, с. 39 – 51.
6. Федулов Б.Н., Сафонов Ф.Ф., Кантор М.М., Ломов С.В. Моделирование термоотверждения термопластических композитов и оценка величин остаточных напряжений. Композиты и наноструктуры, 2018, т. 9, № 2, с. 102 – 122.
7. Лямин Д.Н., Скрозников С.В., Жемерикин А.Н. Влияние способа сшивания на стабильность химической сетки полиэтиленовой изоляции кабельных изделий при термомеханическом воздействии. Пластические массы, 2012, № 2, с. 25 – 28.
8. Тагер, А.А. Физико-химия полимеров. М.: Научный мир, 2007, 463 с.
9. Каҳраманов Н.Т., Касумова Г.Ш., Мамедли У.М., Гасanova А.А. Кинетические закономерности кристаллизации композитов на основе блок пропилен-этиленового сополимера и минеральных наполнителей. Композиты и наноструктуры, 2018, т. 10, вып. 4 (40), с. 135 – 140.
10. Каҳраманов Н.Т., Байрамова И.В., Песецкий С.С., Арзуманова Н.Б., Курбанова Р.В., Каҳраманлы Ю.Н. Реологические свойства нанокомпозитов на основе линейного полиэтилена низкой плотности и везувиана. Пластические массы, 2018, № 9 – 10, с. 52 – 55.

11. Каҳраманов Н.Т., Гусейнова З.Н., Гаджиева Р.Ш., Ляляева Р.Н., Хамедова Л.Х. Термомеханические свойства динамически вулканизированных термоэластопластов на основе полиолефинов и этилен-пропилен-диенового каучука. Композиты иnanoструктуры, 2018, т. 10, вып. 3(39), с. 123 – 128.
12. Туршатов, А.А. Термомеханические свойства полимеров. Н.Новгород: ННГУ, 2005, 117 с.
13. Улитин Н.В., Дебердеев Т.Р. Некоторые вязкоупругие свойства плотношитых сетчатых полимеров. Теоретический расчет. Пластические массы, 2012, № 2, с. 34 – 39.

## References

1. Berlin A.A. *Polimernye kompozicionnye materialy. Svojstva. Struktura. Tehnologii* [Polymer composite materials. Properties Structure. Technology]. St. Petersburg, Professija Publ., 2009, 560 p.
2. Ermakov S.N., Kerber M.L., Kravchenko, T.P. Khimicheskaya modifikatsiya i smesheniye polimerov pri reaktsionnoy ekstruzii [Chemical modification and blending of polymers by reactive extrusion]. *Plasticheskie massy — International Polymer Science and Technology*, 2007, no.10, pp. 32 – 41 (in Russian).
3. Olkhov A.A., Rumyantsev B.M., Golshtrakh M.A. et al. Strukturnye parametry polimernogo kompozitsionnogo materiala na osnove polietilena i nanokristallicheskogo kremniya [Structural parameters of a polymer composite material based on polyethylene and nanocrystalline silicon]. *Plasticheskie massy — International Polymer Science and Technology*, 2013, no. 10, pp. 6 – 8 (in Russian).
4. Ivanchev S.S., Ozerin A.N. Наноструктуры в полимерных системах [Nanostructures in polymer systems]. *Vysokomolekulyarnye soedineniya — Polymer Science*, 2006, vol. 48, no. 8B, pp. 1531 – 1544 (in Russian).
5. Starokodomskij D.L. Fiziko-mekhanicheskiye svoystva i mikro nanostruktura epoksidnykh kompozitov napolnennykh, gipsom, melom i tsementom [Physical-mechanical properties and micro nanostructure of epoxy composites filled with gypsum, chalk and cement]. *Kompozity i nanostruktury — Composites and nanostructures*, 2018, vol.10, no. 1, pp. 39 – 51 (in Russian).
6. Fedulov B.N., Safonov F.F., Kantor M.M., Lomov S.V. Modelirovaniye termootverzhdeniya termoplasticheskikh kompozitov i otsenka velichin ostatochnykh napryazheniy [Modeling of thermoplastic composites solidification and estimation of residual stresses]. *Kompozity i nanostruktury — Composites and nanostructures*, 2017, vol. 9, no. 2, pp. 102 – 122 (in Russian).
7. Lyamkin D.N., Skroznikov S.V., ZHemerikin A.N. Vliyanie sposoba sshivaniya na stabilnost khimicheskoy setki polietilenovoy izolyatsii kabelnykh izdely pri termomechanicheskem vozdeystvii [The influence of the crosslinking method on the stability of the chemical mesh of polyethylene insulation of cable products during thermomechanical action]. *Plasticheskie massy — International Polymer Science and Technology*, 2012, no. 2, pp. 25 – 28 (in Russian).
8. Tager A.A. *Fiziko-himiya polimerov* [Physical chemistry of polymers] 4th edition, Moscow, Scientific world, 2007, 463 p.
9. Kahramanov N.T., Kasumova G.SH., Mamedli U.M., Gasanova A.A. Kineticheskiye zakonomernosti kristallizatsii kompozitov na osnove blok propilen-etenovogo sopolimera i mineralnykh napolniteley [Kinetic regularities of crystallization of composites based on a propylene-ethylene block copolymer and mineral fillers]. *Kompozity i nanostruktury — Composites and nanostructures*, 2018, vol. 10, no. 4 (40), pp. 135 – 140 (in Russian).
10. Kahramanov N.T., Bajramova I.V., Peseckij S.S., Arzumanova N.B. Reologicheskiye svoystva nanokompozitov na osnove lineynogo polietilena nizkoy plotnosti i vezuviana [Rheological properties of nanocomposites based on linear low density polyethylene and vesuvian]. *Plasticheskie massy — International Polymer Science and Technology*, 2018, no. 9 – 10, pp. 52 – 55 (in Russian).
11. Kahramanov N.T., Gusejnova Z.N., Gadzhieva R.SH., Lyalyaeva R.N., Hamedova L.H. Termomechanicheskiye svoystva dinamicheskikh vulkanizovannykh termoelastoplastov na osnove poliolefinov i etilen-propilen-diienovogo kauchuka [Thermomechanical properties of dynamically vulcanized thermoplastic elastomers based on polyolefins and ethylene propylene diene rubber]. *Kompozity i nanostruktury — Composites and nanostructures*, 2018, vol. 10, no. 3(39), pp. 123 – 128 (in Russian).
12. Turshatov A.A. *Termomechanicheskie svojstva polimerov* [Thermomechanical properties of polymers] Nizhny Novgorod, NNSU Publ., 2005, 117 p.
13. Ulitin N.V., Deberdeev T.R. Some viscoelastic properties of densely crosslinked polymers. Theoretical calculation. *Plasticheskie massy — International Polymer Science and Technology*, 2012, no. 2, pp. 34 – 39 (in Russian).

Статья поступила в редакцию — 1.04.2019 г.  
после доработки — 18.04.2019 г.  
принята к публикации — 22.04.2019 г.

**Каҳраманов Наджсаф Тоғик оғлы** — Институт полимерных материалов Национальной Академии Наук Азербайджана (AZ5004, г. Сумгайыт, ул. С. Вургун 124), доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией, специалист в области химической и механо-химической модификации полимеров, исследованию и переработке композитных материалов. E-mail: [najaf1946@rambler.ru](mailto:najaf1946@rambler.ru)

**Байрамова Илаха Вилайат ғызы** — Институт полимерных материалов Национальной Академии Наук Азербайджана (AZ5004, г. Сумгайыт, ул. С. Вургун 124), докторант, специалист в области механо-химической модификации и исследования полимеров.

**Песецкий Степан Степанович** — Институт механики и металлокомпозитных систем имени В.А. белого Академии Наук Республики Беларусь (Беларусь, 246050, г. Гомель, ул. Кирова 32А), доктор технических наук, профессор, чл-корр. Академии Наук Республики Беларусь, заведующий отделом, ведущий специалист в области модификации и технологии переработки полимерных материалов.

---

## **Thermomechanical properties of nanocomposites based on clinoptilolite and copolymer of ethylene with hexen**

**N. T. Kakhramanov, I. V. Bayramova, S. S. Pesetsky**

The results of a study of clinoptilolite concentration effect on the thermomechanical properties of nanocomposites based on ethylene-hexene copolymer are presented. The concentration of clinoptilolite varied from 0.5 to 20 wt. %. It has been established that with an increase in the filler concentration, an increase in the softening temperature of the nanocomposite is observed from 113 to 126 °C. The separate effect of crosslinking agents of vulcanization — dicumyl peroxide and sulfur on the main physical-mechanical properties of nanocomposites is shown. Found that the highest values of ultimate tensile stresses have compositions containing 5 wt. % of clinoptilolite and 0.5 wt. % dicumyl peroxide. The effect of sulfur vulcanization on the properties of nanocomposites has been investigated. In contrast to peroxide vulcanization, sulfuric contributes to a slight increase in the heat resistance of the samples while maintaining a rather good level of ultimate tensile stress, elongation at break and melt flow. The thermomechanical properties of peroxide and sulfur vulcanized nanocomposites are investigated.

**Keywords:** thermomechanical curves, clinoptilolite, dicumyl peroxide, sulfur, crosslinked structure, nanocomposite.

---

**Kahramanov Najaf Tofig** — Institute of Polymer Materials of Azerbaijan National Academy of Sciences (Azerbaijan, Sumgayit, AZ 5004, S.Vurgun Str, 124), Dr Sci (Chem), professor; head of the laboratory Mechanochemical modification and processing of polymers, specialist in the area of chemical and mechano-chemical modification of polymers, investigation and prosesing of composite materials. E-mail: [najaf1946@rambler.ru](mailto:najaf1946@rambler.ru).

**Bayramova Ilaha Vilayat** — Institute of Polymer Materials of the Azerbaijan National Academy of Sciences (Azerbaijan, Sumgayit, AZ 5004, S.Vurgun Str, 124), researcher; specialist in the area of mechano-chemical modification and investigation of polymers.

**Pesetskiy Stepan** — Institute of Mechanics of Metal-Polymer Systems of the Belarus National Academy (246050, G. Gomel, ul. Kirova 32A), Dr Sci (Eng), professor, corresponding member of Belarus National Academy, head of department, Leading specialist in the field of modification and technology for processing polymer materials.