

УДК 678.8

С.В. Кондрашов<sup>1</sup>, А.А. Пыхтин<sup>1</sup>, А.А. Мельников<sup>1</sup>, Н.В. Антюфеева<sup>1</sup>, М.А. Гусева<sup>1</sup>,  
Н.М. Бравая<sup>2</sup>, С.Л. Саратовских<sup>2</sup>, А.Н. Панин<sup>2</sup>, И.В. Жарков<sup>2</sup>, М.В. Лобанов<sup>3</sup>

## СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СОПОЛИМЕРОВ ЭТИЛЕНА С ГЕКСЕНОМ-1, МОДИФИЦИРОВАННЫХ АППРЕТИРОВАННЫМИ НАНОВОЛОКНАМИ $\gamma$ - $Al_2O_3$ (НАФЕН), С ПОВЫШЕННОЙ СТОЙКОСТЬЮ К ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ

DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-3-45-57

*Путем каталитической полимеризации in situ на металлоценовом катализаторе синтезированы нанокомпозиты сополимеров этилена с гексеном-1 в присутствии дисперсий аппретированных нановолокон  $\gamma$ - $Al_2O_3$  (Нафен). Установлено, что нанокомпозиты на основе сополимеров этилена с гексеном-1 проявляют повышенную стойкость к термоокислительной деструкции по сравнению с аналогичными нанокомпозитами на основе сополимеров этилена с пропиленом. При этом влияние природы аппрета на физико-механические свойства выражено менее ярко. Наилучшие механические характеристики продемонстрированы для нанокомпозита с Нафеном, модифицированным триметоксисиланом. Установлено, что показатель текучести расплава модифицированных сополимеров уменьшается при воздействии теплового и тепловлажностного старения.*

**Ключевые слова:** полимерные нанокомпозиты, сополимеры этилена, нановолокно  $Al_2O_3$ , аппретирование поверхности органосиланами, термоокислительная деструкция, механические свойства, реология.

S.V. Kondrashov<sup>1</sup>, A.A. Pykhtin<sup>1</sup>, A.A. Melnikov<sup>1</sup>, N.V. Antyufeyeva<sup>1</sup>, M.A. Guseva<sup>1</sup>,  
N.M. Bravaya<sup>2</sup>, S.L. Saratovskih<sup>2</sup>, A.N. Panin<sup>2</sup>, I.V. Zharkov<sup>2</sup>, M.V. Lobanov<sup>3</sup>

## SYNTHESIS AND STUDY OF COPOLYMERS OF ETHYLENE WITH HEXENE-1, MODIFIED WITH FINISHED NANOFIBERS- $Al_2O_3$ (NAFEN) WITH INCREASED RESISTANCE TO THERMAL OXIDATIVE DEGRADATION

*Here we report the study on synthesis and characterization of nanocomposites obtained by in situ catalytic polymerization of ethylene and hexene-1 on metallocene catalyst in the presence of dispersed surface-functionalized  $\gamma$ - $Al_2O_3$  nanofibers (Nafen). It has been determined that surface treatment of Nafen nanofibers with organosilanes allows to obtain stable nanoscale dispersions under ultrasonication. It has been shown that nanocomposites based on copolymers of ethylene with hexene-1 demonstrate improved resistance to thermal oxidative degradation in comparison with nanocomposites based on copolymers of ethylene with propylene, while the influence of the silane chemistry on the mechanical characteristics in these nanocomposites is less pronounced. The best mechanical characteristics were achieved for nanocomposite with Nafen treated with trimethoxyvinylsilane. The melt flow index drop is observed after moderate heat treatment or combined temperature/humidity.*

**Keywords:** polymer nanocomposites, ethylene copolymers,  $Al_2O_3$  nanofibers, organosilane surface functionalization, thermooxidative degradation, mechanical properties, rheology.

<sup>1</sup>Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific Research Institute of Aviation Materials» State Research Center of the Russian Federation]; e-mail: admin@viam.ru

<sup>2</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химической физики Российской академии наук [Federal State Budgetary Institution of Science Institute of Problems of Chemical Physics of Russian Academy of Sciences]; e-mail: office@icp.ac.ru

<sup>3</sup>Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение Высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова» [Federal State Budget Educational Institution of Higher Education M.V. Lomonosov Moscow State University]; e-mail: deKanat@chem.msu.ru

## Введение

Нанокompозиты на основе термопластичных полимеров находят широкое применение в различных отраслях промышленности, в том числе авиационной [1–3]. В зависимости от типа полимерной матрицы и используемого модификатора такие материалы могут обладать повышенной стойкостью к химическим и физическим воздействиям, проявлять значительно улучшенные механические, теплофизические, электрические, оптические и другие свойства по сравнению с исходным материалом [4–7]. Отличительной особенностью нанокompозитов является то, что изменение свойств полимера часто может быть достигнуто при введении небольшого количества наномодификатора – как правило, в диапазоне 0,5–5 % (по массе) для нанокompозитов на основе полиолефинов [8–14].

В настоящее время наиболее часто в качестве нанонаполнителей используют углеродные нанотрубки (УНТ), которые не только изменяют физико-механические характеристики, но и придают соответствующим нанокompозитам функциональные свойства [15–17]. В частности, исследовано влияние УНТ на термическую стабильность нанокompозитов на основе полиэтилена [18]. Показано, что термоокислительная деструкция полиэтилена начинается при температуре на  $\sim 100$  °C выше, чем для немодифицированного полимера при концентрации 0,5–3,0 % (по массе) УНТ.

По сравнению с углеродсодержащими наночастицами исследованиям модифицирующих свойств неорганических нановолокон на основе оксидов металлов уделяется гораздо меньше внимания [19–21]. Одним из наиболее перспективных объектов среди наполнителей такого типа являются нановолокна  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Нафен) [22], которые применяли для получения как полимерных нанокompозитов [23, 24], так и нанокompозитов с металлической [25] и керамической [26] матрицами. Интерес к этому нанонаполнителю определяется по крайней мере двумя факторами. Во-первых, меньшие размеры волокон (диаметр 10–20 нм, длина 100–200 нм) по сравнению с пластинами силикатов и однородность по размерам позволяют рассчитывать на создание более однородных и стабильных суспензий нановолокон и, как следствие, нанокompозитов. Во-вторых, для нановолокон на основе  $\text{Al}_2\text{O}_3$  разработаны надежные методы аппретирования, позволяющие обеспечить хорошую совместимость наполнителя с полимерной матрицей.

Используют два направления приготовления нанокompозитов состава «полиолефин/нанонаполнитель». Наиболее популярным способом является смешение наполнителя, модифицированного органическими молекулами, с полимерной матрицей в расплаве. Существенным ограничением этого процесса является термоокислительная деструкция, которая, кроме того, может быть катализирована наночастицами [27, 28]. Дополнительно данная технология, как правило, не обеспечивает достаточный уровень распределения нановолокон в матрице, что объясняет отсутствие существенных эффектов при модификации Нафеном полиамида [29]. Альтернативой является *in situ* полимеризация полиолефинов с использованием катализаторов Циглера–Натта [30, 31] или металлоценов [32, 33], которые локализованы на поверхности наночастиц. Полиолефины, полученные с применением металлоценовых катализаторов, могут проявлять повышенную устойчивость к термоокислительной деструкции по сравнению с полиолефинами, полученными, в частности, на «традиционных» хромоксидных катализаторах [34].

В работах [23, 24] показано, что нанокompозиты с улучшенными физико-химическими свойствами могут быть получены сополимеризацией этилена и пропилена на каталитической системе «*rac*- $\text{Et}(2\text{-MeInd})_2\text{ZrMe}_2$  + изобутилалюмоксан» в присутствии силанированных нановолокон Нафен ( $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) в виде дисперсий. В качестве аппретов использованы триметоксивинил-, октенил- и триэтоксиктилсиланы.

Функционализация поверхности наночастиц с помощью аппретов, в частности органосиланов, позволяет обеспечить агрегативную устойчивость нанодисперсий и совместимость неорганического наполнителя с полимерной матрицей, как это происходит в «классических» полимерных композиционных материалах. Максимальное улучшение свойств прессованных пленок таких сополимеров достигнуто при функционализации Нафена октилсиланом: при содержании 0,63 % (по массе) наномодификатора в композите. Прочность при разрыве возрастает на 150 %, а относительное удлинение до разрыва – на 50 % относительно немодифицированного полимера.

Перспективным является исследование возможности использования таких нанокompозитов в качестве материалов для 3D-печати. Применение полиолефинов для моделирования методом послойного наплавления (*fused deposition modeling – FDM*) ограничено рядом факторов. Проблемой является низкая точность напечатанных деталей из-за большой величины термической усадки и усадочных напряжений, а также вследствие низкой адгезии термопласта к основанию стола 3D-принтера. Данные эффекты во время печати приводят к деформации изделия и отслаиванию детали, увеличивают количество брака и, как следствие, вызывают повышенный расход материала в пересчете на одно изделие [35, 36]. В работе [37] предложено решение данной проблемы посредством оптимизации параметров технологического процесса. Альтернативным подходом является наполнение полиолефинов, в которых используются различные сферические наполнители [38, 39]. В работе [40] приведено исследование влияния минеральных наполнителей различной природы и морфологии (силикагель с широким распределением частиц по форме, слоистый каолин, игольчатый волокнистый волластонит) на процессы деградации сополимеров этилена с пропиленом и отмечена специфика волокнистых наполнителей, обусловленная ориентацией волокон при экструдировании. Все это делает актуальным исследование поведения полиолефиновых нанокompозитов при экструдировании.

В предварительных экспериментах авторами данной статьи установлено, что в ходе технологического процесса наблюдается уменьшение значений показателя текучести расплава (ПТР) нанокompозитов сополимеров этилена с пропиленом, модифицированных силанизированными волокнами Нафен, что существенно затрудняет их переработку методом экструзии. Цель данной работы – синтез и исследование свойств нанокompозитов сополимеров этилена с гексен-1, модифицированных волокнами Нафен.

Выбор в качестве объектов исследования сополимеров этилена с гексен-1 был сделан по следующей причине. Известно, что иницирование цепной реакции термического окисления происходит в основном в аморфной части полиолефина [41]. При сополимеризации этилена с  $\alpha$ -олефинами в макромолекуле сополимера образуются короткие разветвления, которые в процессе кристаллизации могут рассматриваться как дефекты в полимерной цепи, приводящие к уменьшению плотности полимера, размера кристаллитов и температур плавления. Поэтому уменьшение мольной доли  $\alpha$ -олефина в полимерной цепи (по сравнению с полученными ранее сополимерами этилена с пропиленом) будет приводить к снижению доли аморфных областей и повышению плотности этих областей, содержащих наночастицы, что, вероятно, позволит замедлить протекающие деструктивные процессы в условиях термической обработки нанокompозита.

### Материалы и методы

Для получения данных о физико-механических характеристиках образцов нанокompозитов из продуктов полимеризации прессовали пленки при температуре 180 °С. Физико-механические характеристики определяли по ГОСТ Р 56800–2015, используя разрывную машину ИР 5047-50, при скорости растяжения 10 мм/мин.

Определение ПТР производили в соответствии с ГОСТ 11645–73 с использованием прибора Melt Flow Quick Index модель 7023.000. В камеру, нагретую до температуры 190 °С, загружали исследуемые образцы. После выдержки в течение 240 с опускали поршень с грузом 5 кг. Отсекание выдавливаемой стренги производили через 60 с с ее последующим взвешиванием.

Реологические исследования расплавов нанокompозита проводили с использованием реометра AR 2000 ex. Измерения модулей накопления и потерь ( $G'$ ,  $G''$ ), а также тангенса угла механических потерь ( $\text{tg}\delta$ ) проводили при нагреве образцов с постоянной скоростью 10 °С/мин до температуры 190 °С и выдержке расплава при этой температуре в течение 15 мин.

Эксперименты по термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии проводили с помощью синхронного термоанализатора STA 449 F1. Образцы прогревали на воздухе со скоростью нагрева 10 °С /мин до выбранной температуры.

Для проведения микроскопических исследований использовали сканирующий электронный микроскоп VEGA 3 XMU компании TESCAN.

Синтез изобутилалюмоксана, полимеризацию и сополимеризацию олефинов в присутствии дисперсий модифицированных наночастиц Нафена проводили в среде толуола с применением каталитической системы «*rac*-Et(2-MeInd)<sub>2</sub>ZrMe<sub>2</sub> + изобутилалюмоксан» по методикам, описанным в работах [23, 24]. Полимеризацию проводили при введении в реакционную среду одинакового количества толуольных дисперсий модифицированных волокон Нафена до получения одинакового количества полимера, определяемого поглощением добавляемого мономера (этилена). Такие условия дают возможность получать нанокompозиты с приблизительно одинаковой степенью наполнения и делать заключения о влиянии типа модифицированного Нафена на процесс сополимеризации и свойства образующихся сополимеров.

### Результаты и обсуждение

На рис. 1 приведены микрофотографии исходного и модифицированного октилсиланом волокна Нафен после ультразвукового диспергирования в течение 30 мин (частота 35 кГц и мощность 150 Вт) в толуоле с последующим удалением растворителя. Функционализация поверхности наполнителя органосиланами дает возможность получения устойчивых наноразмерных дисперсий в условиях ультразвукового воздействия. Если после ультразвукового диспергирования исходное волокно при высушивании агрегирует (рис. 1, *a*) за счет образования водородных связей между частицами, то модифицированный Нафен не проявляет такой тенденции (рис. 1, *b*).

В табл. 1 приведены данные по сополимеризации этилена с гексен-1 на каталитической системе «*rac*-Et(2-MeInd)<sub>2</sub>ZrMe<sub>2</sub> + изобутилалюмоксан» в присутствии аппретированных волокон. В качестве аппретов волокна использовали триметоксивинил-(TMVS), аллил-(TMAS), октенил-(TMOenS) и триэтоксидоктил (TEOS) силаны.

Видно, что сополимеризация этилена с гексен-1 происходит при умеренной активности. Удельная активность каталитической системы значительно ниже, чем активность при сополимеризации этилена с пропиленом [24], что может быть связано с меньшей реакционной способностью гексена-1 по сравнению с пропиленом. Степень внедрения сомономера при сополимеризации с гексен-1, определяемая по соотношению полос поглощения 2019 и 1378 см<sup>-1</sup> в ИК-спектрах пленок сополимеров [42], для всех образцов составляет приблизительно 2 % (мольн.), что существенно меньше, чем при сополимеризации с пропиленом (12–16 % (мольн.)) [24]. В ходе реакции формируются сополимеры молекулярной массы  $M_w = (105–160) \cdot 10^3$  г/моль с унимодальным

молекулярно-массовым распределением ( $M_w/M_n = 2,1-2,3$ ), что свидетельствует об однотипности активных центров, формирующих сополимеры.

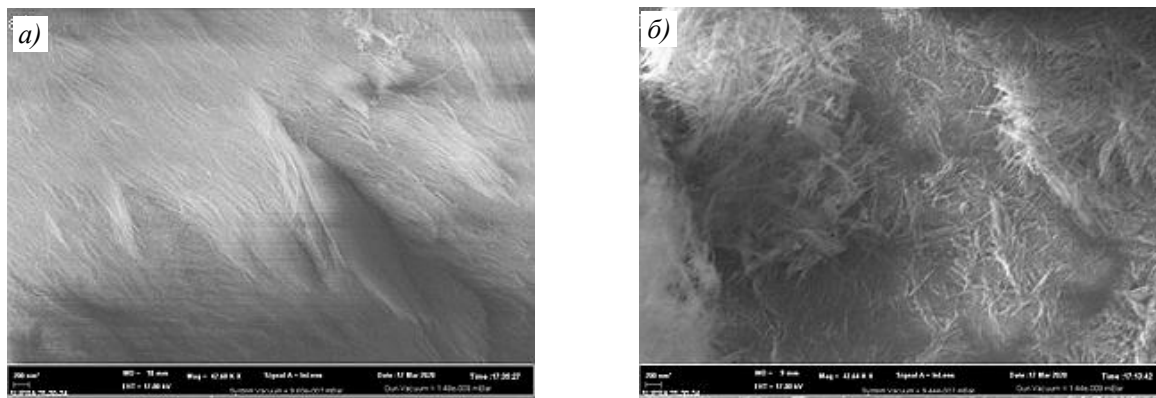


Рис. 1. Микрофотографии исходного (а) и модифицированного октилсиланом (б) волокна Нафен, подвергнутого ультразвуковому диспергированию в толуоле после удаления растворителя

Реологические и теплофизические свойства синтезированных нанокомпозитов приведены в табл. 2. На рис. 2 представлены типичные кривые температурной зависимости модулей накопления и потерь для расплава исследованных сополимеров.

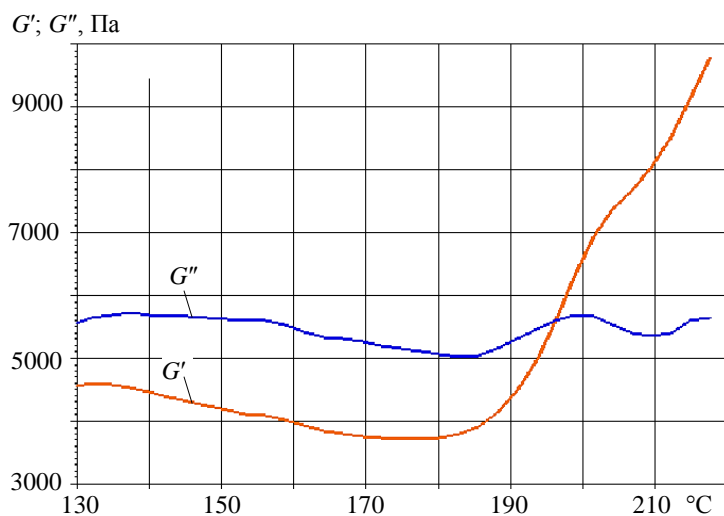


Рис. 2. Температурные зависимости модулей накопления  $G'$  и потерь  $G''$  для нанокомпозита на основе сополимеров этилена и гексена-1 с Нафеном, модифицированным аллилсиланом

Видно, что для нанокомпозитов на основе сополимеров этилена и гексена-1 при увеличении температуры расплава более 170–180 °С начинается увеличение модуля накопления. При температуре ~200 °С кривые зависимостей  $G'$  и  $G''$  пересекаются. Значение этой температуры (табл. 2) для нанокомпозитов практически не зависит от типа введенного модифицированного Нафена и составляет 196–205 °С, что приблизительно на 10–20 °С выше, чем для ненаполненного сополимера, что указывает на увеличение упругих свойств расплава нанокомпозита в процессе термообработки.

Таблица 1

Характеристики сополимеризации этилена с гексен-1 на каталитической системе «*rac*-Et(2-MeInd)<sub>2</sub>ZrMe<sub>2</sub> + изобутилалюмоксан» при следующих условиях: среда – толуол, температура 30 °С, Al/Zr = 300 моль/моль, давление 11 ат (1,1 МПа), этилен/гексен-1 = 0,7/0,3 моль/моль, содержание гексен-1 в сополимере ~2 %\*

Условный номер композиции	Тип силана	Содержание наполнителя, % (по массе)	Содержание катализатора, мкмоль	Продолжительность полимеризации, мин	Выход сополимера, г	Активность сополимера, кг/(моль Zr·ч·ат)	Среднечисленная молекулярная масса сополимера $M_n \cdot 10^{-3}$ , а. е. м.	Средневесовая молекулярная масса сополимера $M_w \cdot 10^{-3}$ , а. е. м.	Коэффициент полидисперсности $M_w / M_n$
1	Без силана	0	7,1	12	9,8	634	–	–	–
2	Триметоксивинилсилан	0,83	7,1	4	9,8	1990	65	140	2,2
3	Аллилсилан	0,76	6,7	21,2	10,8	442	70	160	2,3
4	Октенилсилан	0,95	6,7	8,2	8,2	848	50	115	2,3
5	Триэтоксидилсилан	0,76	6,9	34,8	10,9	262	50	105	2,1

\*Бутильные разветвления по ИК-спектрам пленок сополимеров.

Таблица 2

Реологические и теплофизические свойства нанокompозитов на основе сополимеров этилена с гексен-1

Условный номер композиции	Тип силана	Температура, °С				Удельная теплота плавления	Предел прочности при растяжении, МПа	Относительное удлинение при растяжении, %
		пересечения кривых $G'$ и $G''$	начала экзотермической реакции термоокисления	начала потери массы	пика плавления			
1	Без силана	186	315	264	127	27,6	647	
2	Триметоксивинилсилан	196	329	271	125	32,9	850	
3	Аллилсилан	200	337	281	126	26,4	605	
4	Октенилсилан	205	343	286	127	24,7	625	
5	Триэтоксидилсилан	196	360	308	127	25,6	606	

Примечание.  $G'$  и  $G''$  – модули накопления и потерь соответственно.

Как видно из приведенных в табл. 2 и на рис. 3 данных термогравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии, для нанокомпозитов на основе сополимеров этилена с гексен-1 характерно увеличение температур начала экзотермического процесса термоокислительной деструкции ( $T_{\text{ЭКЗ}}$ ) и начала потери массы по сравнению с ненаполненным сополимером. Величина температуры  $T_{\text{ЭКЗ}}$  при практически равных концентрациях волокна определяются типом силана, использованного для аппретирования. Максимальные величины температуры деструкции  $T_{\text{ЭКЗ}}$  (231 и 233 °С) достигаются при модифицировании Нафена аппретатами на основе триметоксивинил- и аллилсиланами соответственно. Следует отметить, что температура начала потери массы не коррелирует с температурой  $T_{\text{ЭКЗ}}$  и увеличивается в ряду аппретов: триметоксивинил-, аллил-, октенил- и триэтоксиоктилсиланы. Возможно, это связано с тем, что инициирование и протекание термоокислительной деструкции лимитируются диффузией кислорода в расплав нанокомпозитов, содержащих Нафен, модифицированный силанами с алкенильной и алкильной цепочками различной длины. В то же время значения температуры начала потери массы определяются в первую очередь наличием двойных связей силана, наиболее уязвимых к действию кислорода, о чем свидетельствует максимальное значение этой температуры для нанокомпозита с Нафеном, модифицированным триэтоксиоктилсиланом.

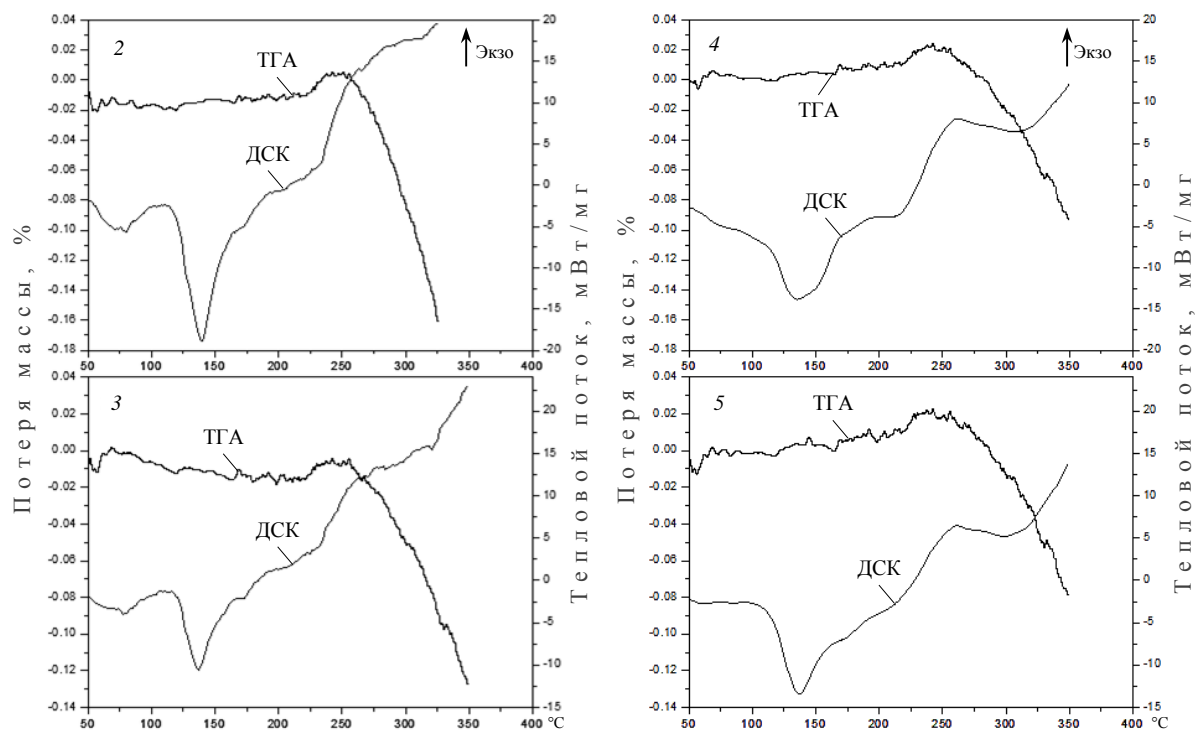


Рис. 3. Кривые, полученные с помощью термогравиметрического анализа (ТГА) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), для нанокомпозитов на основе сополимеров этилена и гексена-1 с Нафеном, модифицированным различными силанами (нумерация на рисунке совпадает с нумерацией образцов в табл. 2)

Как видно из представленных данных, температура начала потери массы (температура, при которой убывает 5 % массы) для исследованных нанокомпозитов оказывается на 15–45 °С выше по сравнению с исходным сополимером. Модификация приводит к уменьшению теплового эффекта кристаллизации на 6–15 % по сравнению

с немодифицированным образцом, однако температура фазового перехода остается практически постоянной.

Следует также отметить, что термостойкость нанокомпозитов на основе сополимеров этилена и гексена-1 оказывается существенно больше (~30 °С), чем для ранее исследованных сополимеров этилена с пропиленом [24].

В отличие от сополимеров этилена с пропиленом, для которых наилучшие физико-механические свойства наблюдались для образца, модифицированного нановолокном Нафен с аппретом триэтоксиктилсиланом, влияние природы модификатора в сополимерах на основе этилена с гексеном-1 менее выражено. Наилучшие физико-механические свойства в исследованных образцах демонстрирует сополимер, модифицированный Нафеном с аппретированием триметоксивинилсиланом –  $\sigma = 32,9$  МПа,  $\varepsilon = 850$  %.

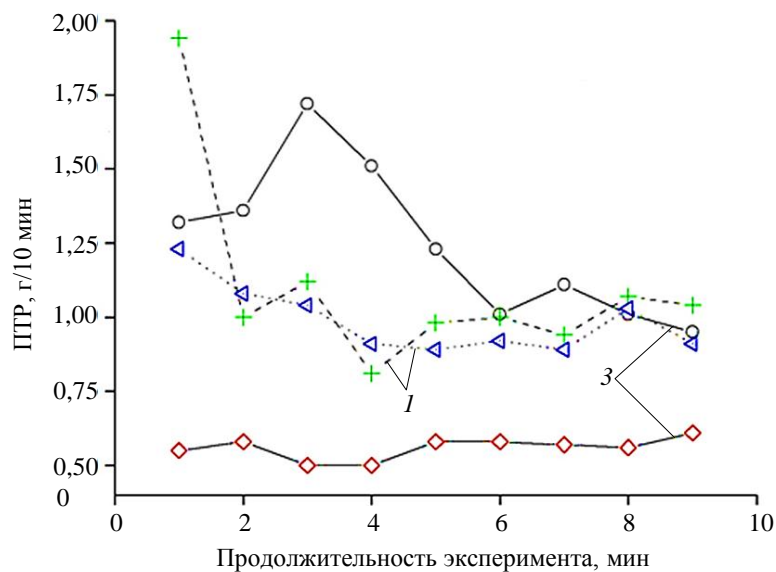


Рис. 4. Зависимости показателя текучести расплава (ПТР) от продолжительности проведения эксперимента для исходных (○, ◇) и экспонированных (+, △) при нормальных условиях образцов сополимеров (нумерация на рисунке совпадает с нумерацией образцов в табл. 2)

На рис. 4 приведены зависимости ПТР от продолжительности проведения эксперимента для образцов нанокомпозита на основе сополимеров этилена и гексена-1 с Нафеном, аппретированным аллилсиланом, и немодифицированного сополимера, а также аналогичные зависимости для этих же образцов, полученные после их экспонирования в течение 18 дней на воздухе при нормальных условиях. Для немодифицированного сополимера величина ПТР остается практически постоянной за время проведения эксперимента, не зависит от экспонирования и составляет ~1 г/10 мин. Для образца нанокомпозита с аппретированными волокнами до экспонирования значение ПТР в начале процесса увеличивается, достигает максимума (1,65 г/10 мин), а затем плавно уменьшается до величины 1 г/10 мин через 6 мин после начала эксперимента. Однако после экспонирования данного образца величина его ПТР уменьшается до 0,5 г/10 мин.

На рис. 5 приведены изменения значений модулей накопления и потерь, а также тангенса угла механических потерь ( $\text{tg}\delta$ ) расплава при его нагреве с постоянной скоростью до температуры 190 °С с последующей выдержкой при данной температуре для сополимеров этилена и гексена-1 с Нафеном, аппретированным аллилсиланом, до и после экспонирования.



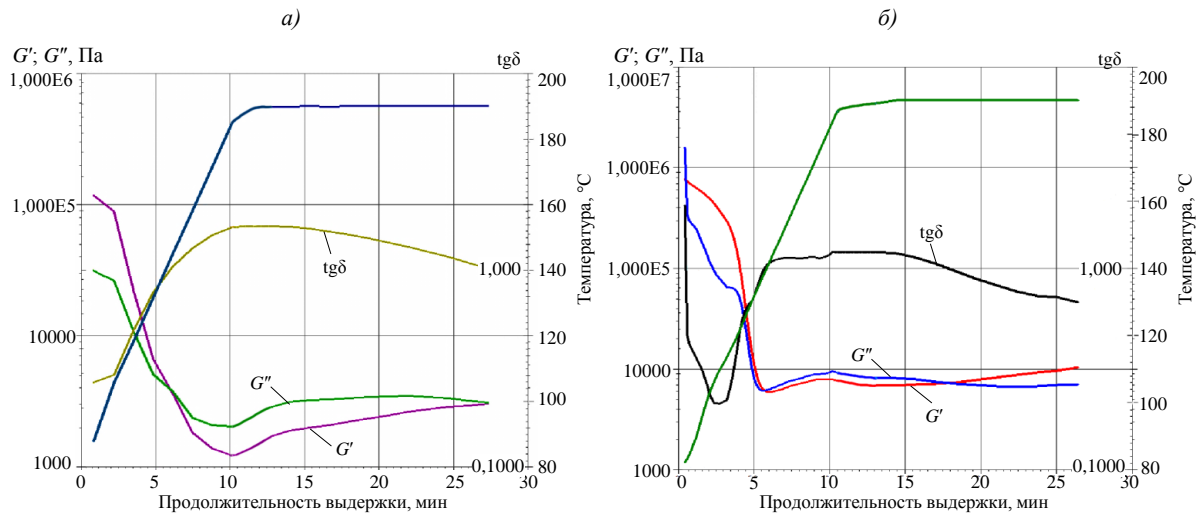


Рис. 5. Изменение тангенса угла механических потерь, модулей накопления и потерь при нагреве с постоянной скоростью до температуры 190 °С с последующей выдержкой при данной температуре для композиции 3 (сополимеров этилена и гексена-1 с Нафеном, аппретированным аллилсиланом) до (а) и после (б) экспонирования в течение 18 дней при нормальных условиях

Видно, что для нанокompозита до экспонирования, с увеличением температуры  $tg\delta$  монотонно растет, достигает максимума, а затем монотонно уменьшается. Аналогичный вид имеют зависимости реологических характеристик ряда исследованных нанокompозитов на основе сополимеров этилена и гексена-1 с Нафеном, аппретированным триметоксивинил- и триэтоксиктилсиланами, которые не подвергались экспонированию и величина ПТР для которых составляла 1,4–1,6 г/10 мин.

После экспонирования при нормальных условиях вид реологических кривых существенно изменяется. Кривая  $tg\delta$  приобретает выраженный локальный минимум при температуре 125 °С, при этой же температуре на кривой модуля накопления появляется характерный перегиб, что может свидетельствовать о существовании в образце двух фаз с различными релаксационными характеристиками [42]. Аналогичный характер имеют реологические кривые для композиций на основе сополимеров этилена и гексена-1 с Нафеном, аппретированным триэтоксиктилсиланом, с малым значением ПТР после экспонирования в течение 18 дней, а также кривые для немодифицированного сополимера как после экспонирования, так и в исходном состоянии.

На основании представленных данных можно сделать вывод о том, что структура нанокompозитов на основе сополимеров этилена и гексена-1 является лабильной и может изменяться в процессе экспозиции при нормальных условиях.

Можно предположить, что изменение структуры нанокompозита связано с сорбцией влаги воздуха. Для проверки данного предположения один из синтезированных нанокompозитов – композиция 5 (см. табл. 1) – подвергали тепловлажностному старению в следующих условиях: выдержка при температуре 50 °С и относительной влажности 98 % в течение 7 сут. Эту композицию также термообработывали при температуре 190 °С в течение 10 мин.

На рис. 6 приведено изменение значений  $tg\delta$  расплава при его нагреве с постоянной скоростью до температуры 190 °С с последующей выдержкой при данной температуре для композиции на основе сополимеров полиэтилена и гексена-1 с Нафеном, аппретированным триэтоксиктилсиланом, в исходном состоянии, а также после тепловлажностного старения и термообработки.

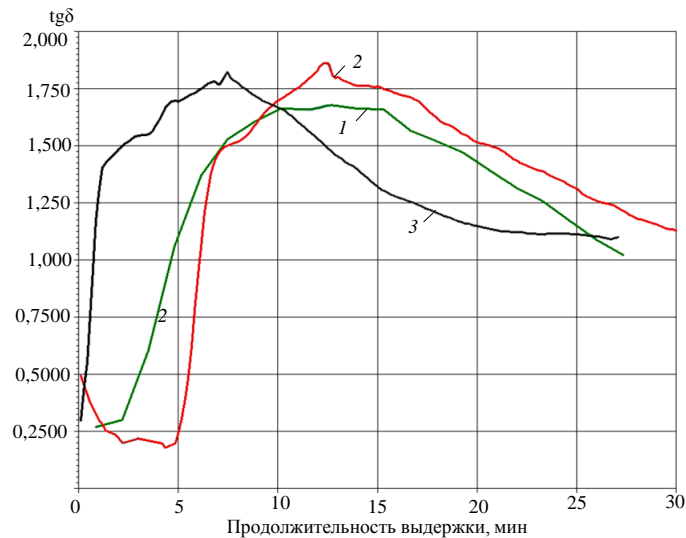


Рис. 6. Изменения тангенса угла механических потерь при нагреве с постоянной скоростью до температуры 190 °С с последующей выдержкой при данной температуре композиции 5 – сополимеров этилена и гексена-1 с Нафеном, аппретированным триэтоксиктилсиланом, – в исходном состоянии (1), а также после тепловлажностного старения (2) и термообработки (3)

Видно, что воздействие факторов тепловлажностного старения приводит к изменению вида кривой  $\text{tg}\delta$ : на ней появляется характерный перегиб, который отмечен ранее на рис. 5. К аналогичному изменению вида кривой приводит и кратковременное воздействие высокой температуры. Однако в этом случае максимум на кривой  $\text{tg}\delta$  смещается в сторону меньшей температуры, что, возможно, свидетельствует о протекании деструктивных процессов при термообработке.

Существует несколько специфических особенностей нанокомпозитов с силан-функционализированным Нафеном, которые могут оказывать существенное влияние как на влагопоглощение при комнатной температуре, так и на особенности протекания химических процессов при термообработке. Так, процесс химической сшивки, протекающий по свободнорадикальному механизму (аналогично сшитому полиэтилену типа PE-Xa), может катализироваться нановолокнами, структура которых провоцирует образование свободных радикалов на «концах» нановолокон, как показано, в частности, в теоретических работах на нанокластерах  $\text{SiO}_x$  [43]. При этом исследованные в данной работе нанокомпозиты не содержали антиоксидантов или других стабилизаторов. В качестве альтернативы при термовлажностном воздействии вероятно протекание сшивки посредством конденсации молекул алкоксисиланового аппрета с образованием связей  $\text{Si-O-Si}$  под воздействием воды (аналогично сшитому полиэтилену типа PE-Xb).

Все описанные процессы приводят к увеличению динамической вязкости расплава и уменьшению величины ПТР, относительный вклад каждого из этих процессов может быть выяснен на основании дополнительных исследований.

Следует отметить, что значение ПТР композиций нанокомпозитов сополимеров после термообработки и термовлажностного старения хотя и снижается, но не становится равным нулю – это означает, что сшивание происходит не по всему объему, а лишь в локализованных областях.

Перспективным для стабилизации таких нанокомпозитов также может оказаться подход, при котором реализуется иммобилизация антиоксиданта на поверхности нанонаполнителя Нафена по аналогии с работами [44, 45].

### Заключения

Путем каталитической полимеризации *in situ* синтезированы нанокompозиты сополимеров этилена с гексен-1 в присутствии дисперсий аппретированных нановолокон  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Нафен). Исследованы их термофизические, физико-механические и реологические свойства.

Показано, что функционализация поверхности нановолокон Нафена органосиланами дает возможность получения устойчивых наноразмерных дисперсий в условиях ультразвукового воздействия.

Показано, что замена в составе сополимера пропилена на гексен-1 существенно (на 30 °С) увеличивает стойкость нанокompозитов к термоокислительной деструкции. Наилучшие механические характеристики для сополимеров этилена с гексен-1 имеет нанокompозит с Нафеном, функционализированным триметоксивинилсиланом.

Показано, что кратковременная выдержка образцов нанокompозитов при температуре переработки или воздействии влажности при повышенной температуре приводит к снижению текучести расплава.

На основании реологических исследований установлено, что структура сополимера этилена и гексена-1, модифицированного силанизированным волокном Нафен, является лабильной и может изменяться под действием факторов, увеличивающих молекулярную подвижность. Результатом может являться более выраженная тенденция к образованию поперечных химических сшивок по сравнению с немодифицированными сополимерами (в том числе, вероятно, посредством конденсации молекул органосиланового аппрета) или увеличение плотности физической сетки зацеплений.

*Работа выполнена в рамках проекта РФФИ № 18-29-03253 «Исследование возможности FDM печати нанокompозитов на основе полиолефинов и наноразмерного волокна оксида алюминия Nafen, полученных методом *in situ* полимеризации с аппретированием волокна».*

### Библиографический список

1. Каблов Е.Н. Доминанта национальной технологической инициативы. Проблемы ускорения развития аддитивных технологий в России // *Металлы Евразии*. 2017. № 3. С. 2–6.
2. Каблов Е.Н. Материалы нового поколения – основа инноваций, технологического лидерства и национальной безопасности России // *Интеллект и технологии*. 2016. № 2 (14). С. 16–21.
3. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // *Авиационные материалы и технологии*. 2015. № 1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
4. Сорокин А.Е., Платонов М.М., Ларионов С.А. Селективное лазерное сплавление полимерных композиций на основе полиамида 12 // *Труды ВИАМ*. 2017. № 9 (57). Ст. 05 URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 28.02.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-9-5-5.
5. Кирич Б.С., Лонский С.Л., Петрова Г.Н., Сорокин А.Е. Материалы для 3D-печати на основе полиэфирэфиркетонов // *Труды ВИАМ*. 2019. № 4 (76). Ст. 03. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 28.02.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-4-21-29.
6. Кондрашов С.В., Пыхтин А.А., Ларионов С.А., Сорокин А.Е. Влияние технологических режимов FDM-печати и состава используемых материалов на физико-механические характеристики FDM-моделей (обзор) // *Труды ВИАМ*. 2019. № 10 (82). Ст. 04. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 22.02.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-10-34-49.
7. Кондрашов С.В., Шашкеев К.А., Попков О.В., Соловьянич Л.В. Физико-механические свойства нанокompозитов с УНТ (обзор) // *Труды ВИАМ*. 2016. № 5 (41). Ст. 08. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 05.07.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-5-8-8.

8. Manias E., Touny A., Wu L., Strawhecker K. et al. Polypropylene/Montmorillonite Nanocomposites. Review of the Synthetic Routes and Materials Properties // *Chemistry of Materials*. 2001. Vol. 13. No. 10. P. 3516–3523.
9. Zhang S., Horrocks A.R. A review of flame retardant polypropylene fibres // *Progress in Polymer Science*. 2003. Vol. 28. No. 11. P. 1517–1538.
10. Krishnamoorti R., Yurekli K. Rheology of polymer layered silicate nanocomposites // *Current Opinion in Colloid & Interface Science*. 2001. Vol. 6. No. 5–6. P. 464–470.
11. Salvétat J.P., Briggs G., Bonard J.M. et al. Review article polymer-matrix nanocomposites, processing, manufacturing, and application an overview // *Physical Review Letters*. 1999. Vol. 82. P. 944.
12. Kumar A.P., Depan D., Tomer N.S. et al. Nanoscale particles for polymer degradation and stabilization – trends and future perspectives // *Progress in polymer science*. 2009. Vol. 34. No. 6. P. 479–515.
13. Bikiaris D. Microstructure and properties of polypropylene/carbon nanotube nanocomposites // *Materials*. 2010. Vol. 3. No. 4. P. 2884–2946.
14. Abedi S., Abdouss M. A review of clay-supported Ziegler–Natta catalysts for production of polyolefin/clay nanocomposites through in situ polymerization // *Applied Catalysis A: General*. 2014. Vol. 475. P. 386–409.
15. Spitalsky Z., Tasis D., Papagelis K. et al. Carbon nanotube–polymer composites: chemistry, processing, mechanical and electrical properties // *Progress in polymer science*. 2010. Vol. 35. No. 3. P. 357–401.
16. Yengejeh S.I., Kazemi S.A., Öchsner A. Carbon nanotubes as reinforcement in composites: a review of the analytical, numerical and experimental approaches // *Computational Materials Science*. 2017. Vol. 136. P. 85–101.
17. Bredeau S., Peeterbroeck S., Bonduel D. et al. From carbon nanotube coatings to high performance polymer nanocomposites // *Polymer International*. 2008. Vol. 57. No. 4. P. 547–553.
18. Vocchini S., Frache A., Camino G. et al. Polyethylene thermal oxidative stabilisation in carbon nanotubes based nanocomposites // *European Polymer Journal*. 2007. Vol. 43. No. 8. P. 3222–3235.
19. Захарова Г.С., Волков В.Л., Ивановская В.В., Ивановский А.Л. Нанотрубки и родственные наноструктуры оксидов *d*-металлов: синтез и моделирование // *Успехи химии*. 2005. Т. 74. № 7. С. 651–685.
20. Захарова Г.С., Еняшин А.Н., Ивановская В.В. и др. Нанотрубки оксидов титана и ванадия: синтез и моделирование // *Инженерная физика*. 2003. Т. 5. С. 19.
21. Кидалов В.В., Дяденчук А.Ф. Нанотрубки оксида индия, полученные методом радикалолучевой эпитаксии // *Журнал нано- и электронной физики*. 2015. Т. 7. № 3. С. 03026-1–03026-3.
22. Saunders Z., Noack C.W., Dzombak D.A. et al. Characterization of engineered alumina nanofibers and their colloidal properties in water // *Journal of Nanoparticle Research*. 2015. Vol. 17. No. 3. P. 1–14.
23. Bravaya N.M., Galiullin A.B.N., Saratovskikh S.L. et al. Synthesis and properties of hybrid materials obtained by in situ copolymerization of ethylene and propylene in the presence of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanofibers (Nafen<sup>TM</sup>) on catalytic system racEt (2MeInd)<sub>2</sub>ZrMe<sub>2</sub>/isobutylalumoxane // *Journal of Applied Polymer Science*. 2017. Vol. 134. No. 15. Ap. 44678. DOI: 10.1002/app.44678.
24. Bravaya N.M., Saratovskikh S.L., Panin A.N. et al. Influence of silane coupling agent on the synthesis and properties of nanocomposites obtained via in situ catalytic copolymerization of ethylene and propylene in the presence of modified Nafen<sup>TM</sup> Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanofibers // *Polymer*. 2019. Vol. 174. P. 114–122.
25. Agureev L.E., Laptev I.N., Ivanov B.S. et al. Development of Heat Resistant Aluminum Composite with Minor Addition of Alumina Nanofibers (Nafen<sup>TM</sup>) // *Inorganic Materials: Applied Research*. 2020. Vol. 11. No. 5. P. 1045–1050.
26. Voltsihhin N., Rodríguez M., Hussainova I. et al. Low temperature, spark plasma sintering behavior of zirconia added by a novel type of alumina nanofibers // *Ceramics International*. 2014. Vol. 40. No. 5. P. 7235–7244.
27. Qin H., Zhao C., Zhang S., Chen G. et al. Photo-oxidative degradation of polyethylene/montmorillonitenanocomposite // *Polymer Degradation and Stability*. 2003. Vol. 81. No. 3. P. 497–500.

28. Qin H., Zhang Z., Feng M. et al. The influence of interlayer cations on the photo oxidative degradation of polyethylene/montmorillonite composites // *Journal of Polymer Science. Part B: Polymer Physics*. 2004. Vol. 42. No. 16. P. 3006–3012.
29. Wu H., Krifa M., Koo J.H. Functionalized Nafen™ alumina nanofiber reinforced Polyamide 6 nanocomposites: mechanical, thermal and flame retardant properties // *SAMPE Conference Proceedings*, Baltimore MD, May 18–21, 2015. URL: <https://www.researchgate.net> (дата обращения: 05.07.2020).
30. Jin Y.H., Park H.J., Im S.S. et al. Polyethylene/Clay Nanocomposite by In Situ Exfoliation of Montmorillonite During Ziegler Natta Polymerization of Ethylene // *Macromolecular rapid communications*. 2002. Vol. 23. No. 2. P. 135–140.
31. Yang F., Zhang X., Zhao H. et al. Preparation and properties of polyethylene/montmorillonite nanocomposites by in situ polymerization // *Journal of applied polymer science*. 2003. Vol. 89. No. 13. P. 3680–3684.
32. Wei L., Tang T., Huang B. Synthesis and characterization of polyethylene/clay–silica nanocomposites: a montmorillonite/silica hybrid supported catalyst and in situ polymerization // *Journal of Polymer Science. Part A: Polymer Chemistry*. 2004. Vol. 42. No. 4. P. 941–949.
33. Lee D.H., Kim H.S., Yoon K.B. et al. Polyethylene/MMT nanocomposites prepared by in situ polymerization using supported catalyst systems // *Science and Technology of Advanced Materials*. 2005. Vol. 6. No. 5. P. 457.
34. Hoàng E.M., Allen N.S., Liauw C.M. et al. The thermo-oxidative degradation of metallocenepolyethylenes. Part 1: long-term thermal oxidation in the solid state // *Polymer degradation and stability*. 2006. Vol. 91. No. 6. P. 1356–1362.
35. Carneiro O.S., Silva A.F., Gomes R. Fused deposition modeling with polypropylene // *Materials & Design*. 2015. Vol. 83. P. 768–776.
36. Hertle S., Drexler M., Drummer D. Additive manufacturing of poly (propylene) by means of melt extrusion // *Macromolecular Materials and Engineering*. 2016. Vol. 301. No. 12. P. 1482–1493.
37. Schirmeister C.G., Hees T., Licht E.H. et al. 3D printing of high density polyethylene by fused filament fabrication // *Additive Manufacturing*. 2019. Vol. 28. P. 152–159.
38. Spoerk M., Savandaiah C., Arbeiter F. et al. Optimization of mechanical properties of glassspheresfilled polypropylene composites for extrusion based additive manufacturing // *Polymer Composites*. 2019. Vol. 40. No. 2. P. 638–651.
39. Spoerk M., Sapkota J., Weingrill G. et al. Shrinkage and warpage optimization of expanded-perlite-filled polypropylene composites in extrusion-based additive manufacturing // *Macromolecular Materials and Engineering*. 2017. Vol. 302. No. 10. P. 1700143.
40. Saw L.T., Zainuddin F., Cao X.V. et al. The thermal-mechanical degradation of mineral-filled polypropylene-ethylene copolymer composites during extrusion process // *Polymer Composites*. 2021. Vol. 42. No. 1. P. 83–97.
41. Gijssman P. Review on the thermo-oxidative degradation of polymers during processing and in service // *e-Polymers*. 2008. Vol. 8. No. 1. P. 1–34. DOI: 10.1515/epoly.2008.8.1.727.
42. Мэнсон Д., Сперлинг Л. Полимерные смеси и композиты. М.: Химия, 1979. 440 с.
43. Lepeshkin S., Baturin V., Tikhonov E. et al. Super-oxidation of silicon nanoclusters: magnetism and reactive oxygen species at the surface // *Nanoscale*. 2016. Vol. 8. No. 44. P. 18616–18620.
44. Watanabe R., Sugahara A., Hagihara H. et al. Polypropylene-Based Nanocomposite with Enhanced Aging Stability by Surface Grafting of Silica Nanofillers with a Silane Coupling Agent Containing an Antioxidant // *ACS omega*. 2020. Vol. 5. No. 21. P. 12431–12439.
45. Shi X., Wang J., Jiang B. et al. Hindered phenol grafted carbon nanotubes for enhanced thermal oxidative stability of polyethylene // *Polymer*. 2013. Vol. 54. No. 3. P. 1167–1176.