

Диаграмма состояния системы характеризуется наличием одного химического соединения $\text{SmSb}_{1,5}\text{Bi}_{1,5}\text{Se}_6$ плавящегося конгруэнтно при температуре 1150К. Ликвидус системы состоит из кривых моновариантных равновесий β -фаза, $\text{SmSb}_{1,5}\text{Bi}_{1,5}\text{Se}_6$, α -фаза.

α -фаза и $\text{SmSb}_{1,5}\text{Bi}_{1,5}\text{Se}_6$ совместно кристаллизуются в эвтектической точке, состав отвечает 80 мол % Bi_2Se_3 при этом температура плавления составляет 800К [8,9]. В области 0-50 мол % Bi_2Se_3 образуется непрерывный ряд твердых растворов.

Соединение $\text{SmSb}_{1,5}\text{Bi}_{1,5}\text{Se}_6$ в области концентраций 50-53 мол % Bi_2Se_3 образуют твердые растворы, это указывает, что соединение имеет область гомогенности.

При измерении микротвердости сплавов системы Bi_2Se_3 - SmSbSe_3 обнаружено три ряда значений микротвердости. Для β -фазы твердых растворов на основе Bi_2Se_3 микротвердость составляет (1000-1250) МПа, а значение микротвердости для новой фазы $\text{SmSb}_{1,5}\text{Bi}_{1,5}\text{Se}_6$ соответствует (2230-2450) МПа.

Для α -фазы твердых растворов на основе SmSbSe_3 микротвердость составляет (2325- 2500) МПа. Соединение SmSbSe_3 плавится конгруэнтно при температуре 1150К, кристаллизуется в ромбической сингонии с параметрами решетки: $a=8,52 \text{ \AA}$, $b=10,21 \text{ \AA}$, $c=4,13 \text{ \AA}$.

Выводы

Методами физико-химического анализа исследовано химическое взаимодействие в системе Bi_2Se_3 - SmSbSe_3 в широком интервале концентраций и построена Т-х диаграмма состояния системы.

Установлено, что система Bi_2Se_3 - SmSbSe_3 относится к эвтектическому типу. В системе образуется одно химическое соединение $\text{SmSb}_{1,5}\text{Bi}_{1,5}\text{Se}_6$ плавящееся при температуре 1150К конгруэнтно.

Установлено, что это соединение кристаллизуется в тетрагональной сингонии с

параметрами решетки: $a=20,03 \text{ \AA}$, $c=13,85 \text{ \AA}$, $z=3$, плотность $\rho_{\text{ПКН}}=7,25 \text{ г/см}^3$, $\rho_{\text{рент}}=7,33 \text{ г/см}^3$.

Список литературы

1. Ярембаш Е.И., Елисеев А.А. «Халькогениды редкоземельных элементов». М.: Наука. - 1975.-275 с.
2. Абрикасов Н.Х., Банкина В.Ф., Порецкая Л.В. «Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе». М.: Наука. -1975.-220с.
3. Kristie, J. Koski et. al. Chemical Intercalation of Zerovalent Metals into 2D Layered Bi_2Se_3 Nanoribbons //Journal of the American Chemical Society. – 2012. – Vol. 134. –P. 13773–13779. <https://doi.org/10.1021/ja304925t>
4. Садыгов Ф.М., Гамбарова Г.Т., Исмаилов З.И., Ильяслы Т.М. Электрофизические свойства растворов на основе Bi_2Se_3 // Кинетика механизма кристаллизации: тезисы док. VIII Межд. науч. конф. – Иванова. - 2014. – с. 65–66. <http://crystal.isc-ras.ru>
5. Гамбарова Г.Т., Садыгов Ф.М., Ильяслы Т.М., Исмаилов З.И. Электрофизические свойства твердых растворов на основе Bi_2Se_3 / Кинетика и механизм кристаллизации / Тезисы докладов VIII Межд. Науч. Конф., Иваново. Россия. -2014.- с.65-66
6. Никифонов В.Н., Морозкин А.В., Ирхин В.Ю. Термоэлектрические свойства редкоземельных сплавов. /Физика металлов и материаловедение.-2013.т.4(8).-с.711-720
7. Кульбачинский, В.А., Кыгин, В.Г., Кудряшов А.А., Тарасов П.М. Термоэлектрические свойства монокристаллов Bi_2Te_3 , Sb_2Te_3 и Bi_2Se_3 с магнитными примесями./ Журнал химии твердого тела.- 2012. том. - 193. - с. 47-52. DOI: 10.1016 / j.jssc.2012.03.042
8. Лякишев Н.П. « Диаграммы состояния двойных металлических систем», Справочник, М.: Машиностроение - 1996, Том 3.- 435 с.
9. Новоселова А. В., Лазарев В.Б. Физико-химические свойства полупроводников веществ, Справочник. М.:Наука. - 1979.- 340с.

УДК 541.64:678.7

МЕДЬСОДЕРЖАЩИЕ НАНОКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ИЗОТАКТИЧЕСКОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА И ЭТИЛЕНПРОПИЛЕНДИЕНОвого КАУЧУКА

Курбанова Нушаба Исмаил кызы

Доктор хим. наук, руководитель лаборатории
Института полимерных материалов НАН Азербайджана,
г. Сумгаит

Алимирзоева Наида Аманулла кызы

Научный сотрудник
Института полимерных материалов НАН Азербайджана,
г. Сумгаит

Кулиев Азер Мамед оглы

Старший научный сотрудник
Института полимерных материалов НАН Азербайджана,
г. Сумгаит

АННОТАЦИЯ

Получены новые нанокompозиты на основе полипропилена и тройного этиленпропиленового каучука с применением медьсодержащего нанонаполнителя, полученного механо-химическим методом, стабилизированного полимерной матрицей полиэтилена высокого давления, обладающие улучшенными прочностными показателями, устойчивостью к воздействию воды и различных химических сред, а также высокими значениями показателя текучести расплава, что свидетельствует о возможности переработки ее путем высокоскоростного литья под давлением и экструзией.

ABSTRACT

New nanocomposites based on polypropylene and ternary ethylene-propylene rubber have been obtained using a copper-containing nanofiller obtained by a mechanochemical method, stabilized by a polymer matrix of high-pressure polyethylene, which have improved strength characteristics, resistance to water and various chemical media, as well as high values of the melt flow rate, which indicates the possibility of processing it by high-speed injection molding and extrusion.

Ключевые слова: медьсодержащие нанокompозиты; изотактический полипропилен; тройной этиленпропиленовый каучук; показатель текучести расплава; физико-механические свойства.

Keywords: copper -containing nanocomposites; isotactic polypropylene; ethylene propylene diene rubber; melt flow rate; physico-mechanical properties.

Введение

В последние годы проявляется значительный интерес к композиционным материалам на основе полимерных матриц и наноразмерных частиц металлов, что обусловлено широким спектром их применения – от катализа до нанотехнологии в информационной технике

Последние годы ознаменовались бурным ростом интереса к нанотехнологиям и ростом инвестиций в них. И это вполне понятно, учитывая, что нанотехнологии обеспечивают высокий потенциал экономического роста, от которого зависят качество жизни населения, технологическая и оборонная безопасность, ресурсо- и энергосбережение. Сейчас практически во всех развитых странах действуют национальные программы в области нанотехнологии. Они имеют долговременный характер, а их финансирование осуществляется за счёт средств, выделяемых как из государственных источников, так и из других фондов [1].

Уникальные свойства и улучшенные характеристики наноматериалов обусловлены их размерами, структурой поверхности и межфазным взаимодействием. Роль, которую играет размер частиц сравнима с ролью, которую играет химический состав частиц, добавляя ещё один параметр для проектирования и контроля поведения [1-3].

Развитие нанотехнологии открыло возможность проведения исследований в области композиционных наноматериалов и в настоящее время позволило перейти к созданию и использованию перспективных полимерных материалов для сенсоров, катализа, нанoeлектроники, обладающих специфическими физико-механическими и эксплуатационными свойствами: повышенной тепло- и электропроводностью, высокой магнитной восприимчивостью, способностью экранировать ионизирующее излучение [4-6].

Использование наночастиц металлов переменной валентности (медь, кобальт, никель и др.) в полимерах позволяет получать принципиально новые материалы, которые находят

широкое применение в радио- и оптоэлектронике в качестве магнитных, электропроводящих и оптических сред [4, 7].

Использование дисперсных нанонаполнителей позволяет управлять структурой и свойствами материалов за счёт зародышеобразующих и ориентационных эффектов, изменения конформации макромолекул, их химического связывания с поверхностью наночастиц и «залечивания» дефектов структуры. [1,2, 6].

Среди полимерных композиций важное место занимают смеси на основе полиолефинов и каучуков. При содержании каучука до 50-90% образуются принципиально новые материалы - термопластичные эластомеры (ТПЭ), которые сочетают механические свойства резин при обычных температурах со способностью к переработке, характерной для линейных термопластичных полимеров, выше их температуры плавления[8]. Создание ТПЭ — приоритетное направление работ в области полимерного материаловедения.

Представленная работа посвящена получению и исследованию свойств нанокompозитов на основе изотактического полипропилена (ПП) и тройного этилен пропиленового каучука (СКЭПТ) с применением в качестве нанонаполнителя (НН) металлсодержащих наночастиц(НЧ), стабилизированных полимерной матрицей.

Экспериментальная часть

В работе использованы: изотактический ПП марки ТРPF79FB(Россия) с пределом текучести расплава $10 \div 15$ г/10мин, Т размягчения по Вика (10Н) не более 150°C; СКЭПТ марки Hüls с $\rho = 0.86$ г/см³, содержащий 8 % этилиденнорборнена;

В качестве НН использовали НЧ оксида меди I (Cu₂O), стабилизированные в полимерной матрице промышленного полиэтилена высокого давления, полученные механо-химическим методом в расплаве полимера. Содержание наночастиц 5 масс %, размер (25 ± 1.0) нм, степень кристалличности $35 \div 45\%$ [9]. Соотношение компонентов полимерных смесей (мас.ч.): ПП/СКЭПТ/НН = 50/50/ (0.3; 1.0; 3.0)

Нанокompозитные полимерные материалы получены путем смешения ПП со СКЭПТ и медьсодержащим НН на лабораторных вальцах при температуре 160 – 165°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.

Физико-механические показатели полученных композиций определяли на приборе РМИ-250.

Показатель текучести расплава (ПТР) определяли на приборе ИИРТ при T=200°C, груз 5.0 кг.

СЭМ - анализ полученных композиций проведен на приборе ZEISS (Германия).

Результаты и их обсуждение

Влияние соотношения исходных компонентов на свойства полимерных смесей термоэластопластов представлены в таблице 1.

Таблица 1.

Физико-механические показатели смесевых композиций ПП/СКЭПТ

Соотношение компонентов (мас.ч.) ПП/СКЭПТ	Предел прочности при разрыве, МПа	Относительное удлинение, %
75/25	16.2	190
60/40	12.1	210
50/50	13.0	260
25/75	7.1	160

Как видно из данных табл. 1, увеличение содержания СКЭПТ от 25 до 50 мас.ч. приводит к некоторому уменьшению величины предела прочности при разрыве (σ_p) в 1.27 раз, однако, увеличивается относительное удлинение (ϵ_p) от 190 до 260 %. Дальнейшее увеличение количества СКЭПТ ведет к уменьшению как σ_p , так и ϵ_p .

Оптимальными свойствами характеризуется композиция состава ПП/СКЭПТ = 50/50.

Физико-механические и реологические свойства смесевых ТПЭ на основе ПП/СКЭПТ, содержащих НН с НЧ оксида меди, представлены в таблице 2.

Таблица 2.

Физико-механические и реологические показатели нанокompозитов

Композиция	σ_p , МПа	ϵ_p , %	Теплостойкость по Вика, °C	ПТР, г/10мин
ПП/СКЭПТ	13.1	440	135	2.8
ПП/СКЭПТ/НН(0.3)	13.7	420	140	3.7
ПП/СКЭПТ/НН(1.0)	13.5	400	145	4.0
ПП/СКЭПТ/НН(3.0)	12.6	380	140	5.6

Как видно из данных табл. 2, введение в состав композиции 0.3 – 1.0 масс.% НН приводит к некоторому росту показателя прочности от 13.1 до 13.7 МПа. Увеличение концентрации НН более 1.0 масс.% ведет к снижению прочности композита (12.6 МПа), что, вероятно, обусловлено агрегацией наночастиц, приводящей к формированию микродефектов в объеме полимерной матрицы. Повышение концентрации НН приводит к снижению величины деформации при разрыве композита, что, по-видимому, связано с блокированием подвижности сегментов полимера наночастицами на наноуровне.

Исследование теплостойкости по Вика полученных композиций показало, что введение в состав ПП/СКЭПТ нанонаполнителя приводит к

увеличению показателя теплостойкости от 135 до 145°C, дальнейшее повышение количества НН ведет к снижению показателя теплостойкости, что обусловлено, вероятно, микродефектностью полученного композита. В то же время, увеличение содержания НН (1.0 – 3.0 мас.ч.) способствует увеличению ПТР до 4.0 (1.0 мас.ч.) и 5.6 г/10 мин (3.0 мас.ч.), что свидетельствует об улучшении текучести композиции и возможности переработки ее путем литья под давлением, экструзией, что расширяет области ее применения.

Устойчивость медьсодержащих ТПЭ на основе ПП/СКЭПТ к воздействию воды и различных химических сред при комнатной температуре представлены в таблице 3.

Таблица 3.

Устойчивость медьсодержащих ТПЭ на основе ПП/СКЭПТ к воздействию воды и химических сред.

Химическая среда	Устойчивость
Вода	+
Кислоты минеральные разбавленные (3%)	+
Кислоты минеральные концентрированные (10%)	+
Кислота уксусная разбавленная и концентрированная	+
Четыреххлористый углерод	-
Щелочи, 50% раствор	+
Аммиак, 10% водный раствор	+

Минеральные масла	+
Керосин	+
Бензин автомобильный	+
Гептан	+
Бензол	+ –
Этиленгликоль	+
Спирты	+

Как видно из данных табл. 3, проведенные исследования показали хорошую устойчивость медьсодержащих ТПЭ на основе ПП/СКЭПТ к воздействию воды и различных химических сред, кроме четыреххлористого углерода и частично бензола.

Постепенно полиолефиновые ТПЭ вытесняют традиционные материалы во многих областях. Например, материалы на основе ТПЭ/ТПВ более экологичны, чем аналоги из ПВХ, поэтому ТПЭ все более широко применяются во внутренней отделке салонов автомобилей. Кроме того, полиолефиновые термоэластопласты могут полностью подвергаться вторичной переработке, а это еще один плюс с точки зрения охраны окружающей среды. Автоконцерн Фиат продемонстрировал новую модель авто, где было 50 кг полипропиленовых деталей. Из ТПЭ и ПП делают практически все полимерное, что есть под капотом и в салоне [10].

Многочисленные экспериментальные данные по механическим, прочностным, релаксационным и

др. свойствам смесей полимер-полимер, полимер-наполнитель находят объяснение в рамках представлений о наличии межфазного слоя [11].

На свойства полимерных композитов заметно влияет надмолекулярная структура полимера (размер сферолитов, степень кристалличности, наличие С=О групп и разных разветвлений и т.п.) и межфазное взаимодействие на границе раздела [12].

Используемые в работе металлсодержащие наночастицы, располагаясь на границе межфазного слоя структурных элементов ПП и СКЭПТ, способствуют формированию в расплаве композиции гетерогенных центров зародышеобразования, которые в процессе ступенчатого охлаждения нанокompозита способствуют увеличению центров кристаллизации, приводящих в целом к улучшению процесса кристаллизации и формированию относительно мелко-сферолитной структуры. [13].

Проведен СЭМ - анализ полученных нанокompозитов. (рис.1 а,б)

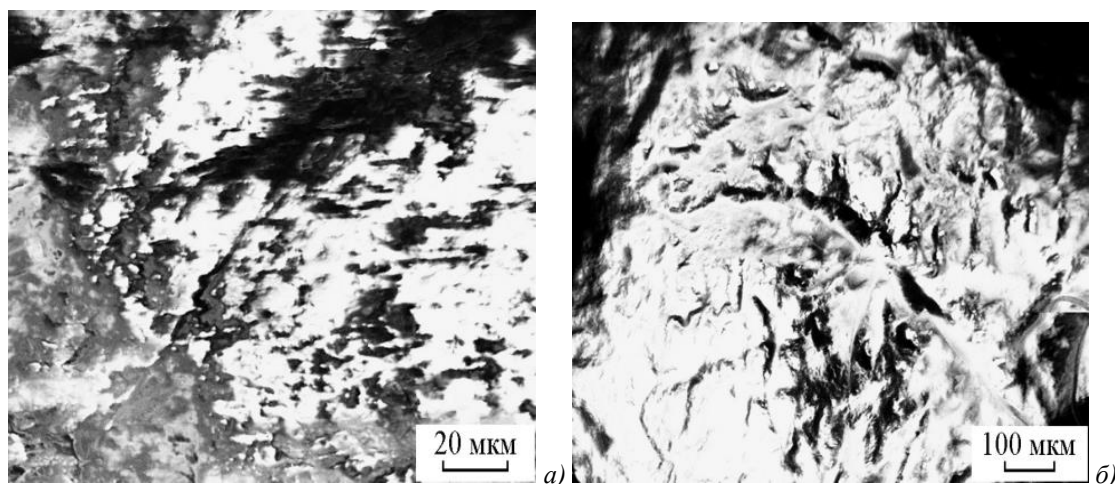


Рис.1. СЭМ - изображения структур образцов: а - ПП/СКЭПТ, б - ПП/СКЭПТ/НН

На рис.1-а представлена микрофотография исходной смеси ПП/СКЭПТ. Видно, что структура композита компактная сферолитная. Введение в состав смеси нанонаполнителя способствует образованию более мелко-сферолитной слоистой структуры, что приводит к увеличению текучести нанокompозита и тем самым улучшению реологических свойств (рис.1-б).

СЭМ - анализ полученных нанокompозитов показал, что небольшие количества нанонаполнителя (1.0 мас.ч.), вводимые в полимер, очевидно, играют роль структурообразователей - искусственных зародышей кристаллизации, что

способствует возникновению в полимере мелко-сферолитной слоистой структуры, характеризующейся улучшенными показателями текучести расплава, физико-механическими свойствами полученных нанокompозитов.

Показана перспективность использования в качестве добавки к ТПЭ на основе ПП/СКЭПТ нанонаполнителя, содержащего НЧ оксида меди, стабилизированные матрицей полиэтилена высокого давления, полученные механо-химическим способом, что способствует созданию мелкокристаллической структуры композиции, в связи с чем улучшаются ее свойства и тем самым

расширяются области применения полученного нанокompозита.

Выводы

Получены новые нанокompозиты на основе ПП/СКЭПТ с применением медьсодержащего нанонаполнителя, полученного механо-химическим методом, стабилизированного полимерной матрицей полиэтилена высокого давления, обладающие улучшенными прочностными показателями, устойчивостью к воздействию воды и различных химических сред, а также высокими значениями показателя текучести расплава, что свидетельствует о возможности переработки ее путем высокоскоростного литья под давлением и экструзией.

Проведен СЭМ - анализ полученных нанокompозитов. Показано возникновение в полимере с медьсодержащим нанонаполнителем мелкосферолитной слоистой структуры, способствующей улучшению свойств полученных нанокompозитов

Список литературы

1. Joseph H. Koo. Polymer nanocomposites. Processing, characterization and applications. New York: McGraw-Hill. Nanoscience and Technology Series. 2006.

2. Суздаев. И.П., Суздаев П.И. Нанокластеры и нанокластерные системы. // Успехи химии. 2001. Т. 70. № 3. с. 203-240 [Suzdalev I.P., Suzdalev P.I. Nanoclusters and nanocluster systems. Russ.Chem. Rev. 2001; 70(3): 203-240.] <https://doi.org/10.1070/RC2001v070n03> АВЕН000627

3. Помогайло А.Д. Гибридные полимер - неорганические нанокompозиты. // Успехи химии. 2000.Т. 69. №1. с. 60-89 [A D Pomogailo, Hybrid polymer-inorganic nanocomposites. Russ. Chem. Rev. 2000; 69 (1): 53-80] <https://doi.org/10.1070/RC2000v069n01ABEN000506>

4. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. М.: Химия, 2000. 672 с. [Pomogaylo A.D., Rozenberg A.S., Uflyand I.E. Nanochastitsy metallov v polimerakh. Moscow: Khimiya Publ.; (2000); 672.]

5. Третьяков А.О. Полимерные нанокompозиты - материалы XXI века. //

Оборудование и инструменты для профессионалов. 2003. №2(37). с.18-20. [Tretyakov A.O. Polimernye nanokompozity — materialy XXI veka Oborudovaniye i instrument dlya professionalov. 2003; 2(37): 18-20.]

6. Михайлин Ю.А. Полимерные нанокompозиционные материалы. // Полимерные материалы. 2009. № 7. с.10-13. [Mikhaylin Yu.A. Nanokompozitniye polimerniye materialy Polimernye materialy. 2009; (7):10-13.

7. Gubin S.P., Yurkov G.Yu., Kosobudsky I.D. Nanomaterials based on metal-containing nanoparticles in polyethylene and other carbon-chain polymers. // International Journal of Materials and Product Technology. 2005; 23(1- 2): 2- 25.

8. Prut E.V., Erina N.A., Karger-Kocsis J., Medintseva T.I. Effects of Blend Composition and Dynamic Vulcanization on the Morphology and Dynamic Viscoelastic Properties of PP/EPDM Blends // Journal of Appl. Polym. Sci. 2008; (109): 1212-1220.

9. Kurbanova N.I., Alimirzoeva N.A., Guseinova Z.N., Nurullayeva D.R. Ecological Method of Preparation of Metal-Containing Nanoparticles in Polyethylene Matrix // ITWCCST. 2017. Baku. Azerbaijan. 10-13 Sept. Book of Proceedings. 2017; 24-26.

10. Ashpina O. TPE-trends // The Chemical Journal. 2011; (1-2): 58-61.

11. Помогайло А.Д. Молекулярные полимер-полимерные композиции. Синтетические аспекты // Успехи химии. 2002. Т. 71. №1. С.5-38. [Pomogaylo A.D. [Molecular polymer-polymer compositions. Synthetic Aspects. Russ.Chem. Rev. 2002; 71 (1): 5-38]. <https://doi.org/10.1070/RC2002v071n01ABEN000681>

12. Кахраманлы Ю.Н. Несовместимые полимерные смеси и композиционные материалы на их основе. Баку: Элм, 2013. 152 с. [Kakhramanly Yu.N. Nesovmestimyye polimernyye smesi i kompozitsionnyye materialy na ikh osnove. Baku: Elm Publ; 2013.]

13. Кулезнев В.Н. Смеси и сплавы полимеров. // Конспект лекций. СПб.: Научные основы и технологии. 2013. 216 с. [Kuleznev V.N. Smesi i splavy polimerov. Konspekt lektsiy. SPb.: Nauchnyye osnovy i tekhnologii. 2013.]

УДК.546.87'24'+665' 24

СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМЫ $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-HoTe}_3$

DOI: 10.31618/ESU.2413-9335.2021.3.84.1284

Мамедова Нармин Шахин

Бакинский государственный университет,
аспирантка кафедрой «Общей и неорганической химии,
Баку

АННОТАЦИЯ

Физико-химическое исследование системы $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-HoTe}_3$ проводили методами дифференциально-термического (ДТА), рентгенофазового (РФА), микроструктурного (МСА), анализом, а также путем измерения микротвердости и определения плотности и построена Т-х фазовая диаграмма. Установлено, что система $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-HoTe}_3$ является частично квазибинарным сечением тройной системы Bi-Ho-Te. В системе происходит эвтектическое равновесие и перитектическое превращение. Твердые растворы на