

УДК 541.64:546.26–162

## ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ IN SITU И СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИПРОПИЛЕНА И ГИБРИДНЫХ НАНОУГЛЕРОДНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ

© 2019 г. О. М. Палазник<sup>а</sup>, П. М. Недорезова<sup>а,\*</sup>, С. В. Польщиков<sup>а</sup>, А. Н. Клямкина<sup>а</sup>, В. Г. Шевченко<sup>б</sup>, В. Г. Крашенинников<sup>а</sup>, Т. В. Монахова<sup>с</sup>, А. А. Арбузов<sup>д</sup>

<sup>а</sup>Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук  
119991 Москва, ул. Косыгина, 4, Россия

<sup>б</sup>Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук  
117393 Москва, Профсоюзная ул., 70, Россия

<sup>с</sup>Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук  
119334 Москва, ул. Косыгина, 4, Россия

<sup>д</sup>Институт проблем химической физики Российской академии наук  
142432 Черноголовка, Московская обл., просп. ак. Семенова, 1, Россия

\* e-mail: polned@mail.ru

Поступила в редакцию 26.04.2018 г.

После доработки 10.09.2018 г.

Принята к публикации 24.09.2018 г.

Осуществлен синтез композитов на основе полипропилена и бинарных наполнителей (графеновые частицы совместно с углеродными нанотрубками) полимеризацией *in situ* с использованием гомогенного изоспецифического металлоценового катализатора  $rac\text{-Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4-PhInd})_2\text{ZrCl}_2$ , активированного метилалюмоксаном. Использование бинарных углеродных нанонаполнителей позволяет повысить термостабильность, устойчивость материалов к термоокислительному разложению и понизить порог перколяции. Показано, что близкий уровень электропроводности достигается в случае бинарного наполнителя при значительно меньшей концентрации. Полученные полимерные композиты можно применять в качестве антистатических материалов, экранов и фильтров электромагнитного излучения соответствующего диапазона, в качестве полупроводящих слоев в силовых кабелях.

DOI: 10.1134/S2308113919020086

### ВВЕДЕНИЕ

Добавление в полимерную матрицу различных наполнителей – это один из действенных способов модификации свойств материала. Большое внимание здесь уделяется разработке нанокompозитов с применением функциональных нанонаполнителей и полимерных матриц разного типа, в том числе полиолефинов [1–3]. Модификация полиолефинов путем введения наноразмерных наполнителей может служить для улучшения комплекса функциональных свойств: повышения электрофизических характеристик, теплопроводности, термостойкости, барьерных характеристик и т.д.

В качестве перспективных наполнителей полимеров рассматриваются углеродные наночастицы, в том числе графеновые. Введение небольшого количества графеновых частиц в полимеры существенно изменяет их свойства и открывает перспективы создания многофунк-

циональных материалов со значительно улучшенными характеристиками [3–8].

Использование комбинации различных углеродных наполнителей является эффективным путем развития при получении полимерных композитов. В работе [9] описано заметное увеличение проводимости при применении многостенных углеродных нанотрубок (0.5–1.0 мас. %) и сажи или графита вместо индивидуальных наполнителей. По мнению авторов, это свидетельствует об участии нанотрубок в формировании проводящих сетей сажи или графита. Интерес исследователей вызывает изучение в качестве наполнителей полимеров гибридных материалов, полученных при комбинировании графеновых нанопластин и углеродных нанотрубок, как из-за возможности более однородного распределения нанопластин, так и эффекта синергии ряда свойств композитов [10–13]. Показано, что объединение двумерного графена и одномерных нанотрубок в трехмерный гибридный материал позволяет получать полимерные композиции с улучшенными характери-

ками [14, 15]. Улучшение свойств полимерных композиций с гибридными наполнителями на основе графеновых нанопластин и углеродных нанотрубок может быть связано как с возможностью дальнейшей эксфолиации пластин, так и с появлением взаимодействия гибридных углеродных наночастиц между собой и с полимерной матрицей с образованием трехмерной сетки; это объясняется появлением  $\pi$ - $\pi$ -взаимодействия как между углеродными наполнителями, так и полимером, например полистиролом, содержащим в своем составе фенильные кольца [15, 16]. В работе [17] показано, что в присутствии таких гибридных наполнителей благодаря межфазному взаимодействию между ними и полимерной матрицей увеличивается степень порядка сегментов полимера (полидивинилсилоксана). Улучшение ряда свойств композиций с бинарными наполнителями авторы связывают как с сильным межфазным взаимодействием, так и с синергическим эффектом наполнителей.

Так, нанокompозиты на основе комбинации углеродных наночастиц могут найти применение в различных областях техники, например как электродные материалы химических источников тока, электрохимические сенсоры, компоненты радиопоглощающих покрытий.

Одним из эффективных путей создания полимерных композиций широкого назначения, обладающих комплексом улучшенных характеристик, является их получение полимеризацией *in situ* с применением катализаторов полимеризации олефинов. Этот метод позволяет получать материалы с достаточно равномерным распределением наполнителей, в широком диапазоне составов, даже при использовании высокомолекулярных матриц.

В данной работе осуществлен синтез композитов на основе полипропилена и бинарных наполнителей (графеновые частицы совместно с углеродными нанотрубками) полимеризацией *in situ* с использованием гомогенного изоспецифического металлоценового катализатора  $rac$ - $Me_2Si(2-Me-4-PhInd)_2ZrCl_2$ , активированного метилалюмоксаном. Исследованы механические свойства, рассмотрена устойчивость к термоокислению, проанализированы тепло- и электрофизические характеристики полимерных материалов.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве графенового наполнителя использовали термически восстановленный в токе аргона при температуре  $900^\circ C$  оксид графита (ТРОГ) [18, 19]. Оксид графита получали по модифицированному методу Хаммерса, путем его окисления действием  $KMnO_4$  в концентрированной  $H_2SO_4$  [20, 21].

Степень восстановления оксида графита определяли из данных элементного анализа и ИК-спектров углеродов [18, 19]. Так, для порошка ТРОГ содержание углерода составило 95.9%, водорода 1.1%, кислорода 3.0%; атомное отношение  $C : O = 42.6$ . Удаление кислородсодержащих групп с поверхности оксида графита при восстановлении также подтверждается ИК-спектроскопией. В ИК-спектрах пропадают полосы поглощения при 1733, 1407, 1228 и  $1068\text{ см}^{-1}$ , соответствующие валентным колебаниям карбоксильной группы  $C=O$ , деформационным колебаниям групп  $-OH$ ,  $C-OH$  и валентным колебаниям эпоксидной группы  $C-O$ .

Удельная поверхность порошка ТРОГ, измеренная по методу БЭТ, составила  $620\text{ м}^2/\text{г}$ . Полученное значение значительно меньше теоретически предсказанной удельной поверхности идеального графена  $\sim 2620\text{ м}^2/\text{г}$  [6]. Это может быть связано с агломерацией графеновых листов, происходящей при их получении в процессе восстановления оксида графита. На СЭМ-микротографии, продемонстрированной на рис. 1, видны пластины, состоящие из нескольких графеновых слоев.

Рентгенофазовый анализ порошков ТРОГ проводили на дифрактометре АДП-1. На дифрактограмме образца наблюдали широкий пик при  $18.8^\circ$  ( $d_{002} = 0.466$ ). Появление широкого пика в области больших углов свидетельствует о получении материала с графеноподобной структурой. Рассчитанное значение  $L_c = 1.003\text{ нм}$ . Можно считать, что кристаллиты синтезированного ТРОГ состоят, в среднем, из трех-четырех слоев графена.

В работе использовали многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ) с диаметром частиц до 10 нм, длиной 5–15 мкм и чистотой 95 мас. % производства “Shenzhen Nanotech Port Co., LTD” (Китай); одностенные углеродные нанотрубки (ОУНТ) с диаметром  $1.4 \pm 0.1\text{ нм}$ , длиной более 5 мкм, чистотой более 90 мас. % производства “OCSiAl” (Россия) – материал Tuball™.

Образцы бинарных наполнителей получали двумя способами: смешением порошков ТРОГ и МУНТ или путем термического восстановления оксида графита в присутствии ОУНТ. В обоих случаях соотношение ТРОГ : УНТ = 2 : 1. Это соотношение выбрали на основе анализа литературных данных [10, 15].

Во втором случае синтез наполнителя проводили следующим образом: 30 г водной суспензии оксида графита (1.3 мас. %) и 170 мг ОУНТ обрабатывали ультразвуком (22 кГц, 400 Вт) в течение 1 ч. Полученную суспензию сушили лиофильно и прогревали при  $900^\circ C$  в потоке аргона в течение 3 ч. Удельная поверхность, измеренная по методу БЭТ, составляла  $1020\text{ м}^2/\text{г}$ . На рис. 2 представлена

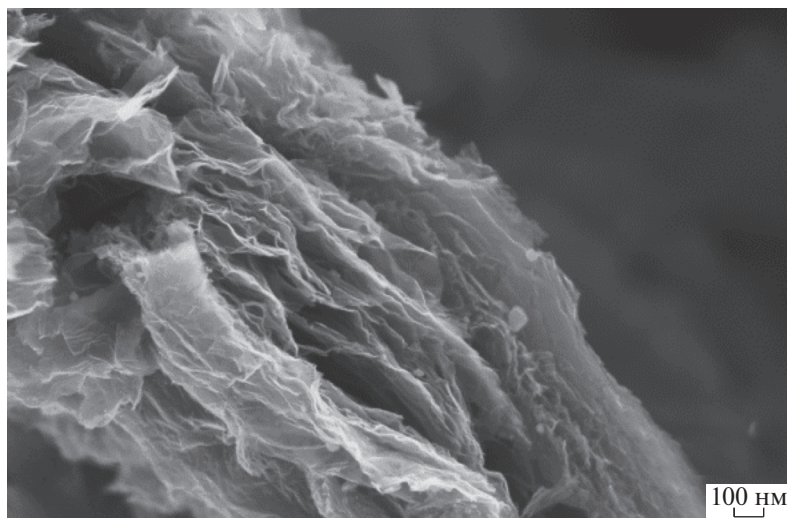


Рис. 1. СЭМ исходного порошка ТРОГ.

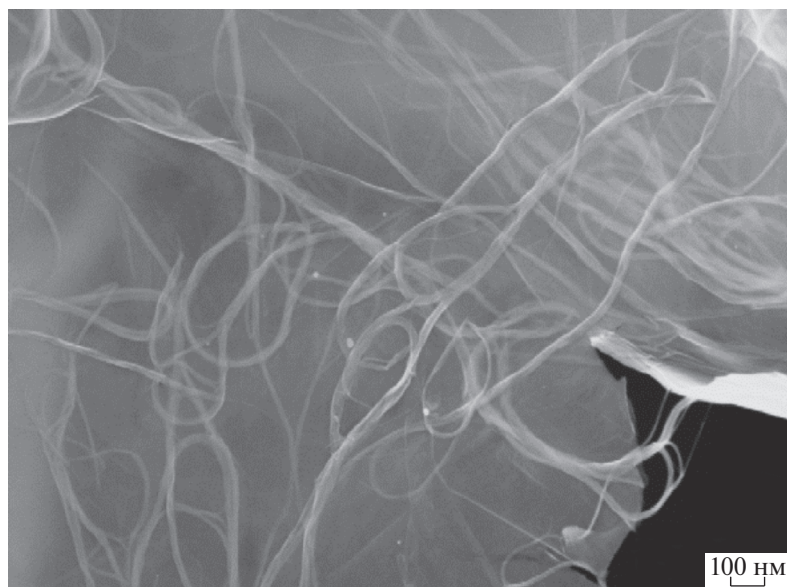


Рис. 2. СЭМ образца наполнителя ТРОГ + ОУНТ.

СЭМ-микрофотография порошка ТРОГ + ОУНТ. Видны графеновые нанопластины, на поверхности которых расположены углеродные нанотрубки.

Синтез композиционных материалов проводили в массе пропилена по методу, описанному в работах [22, 23]. Используемый металлоценовый катализатор *рац*- $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4-PhInd})_2\text{ZrCl}_2$  характеризуется высокой изоспецифичностью и активностью в процессах полимеризации пропилена и обеспечивает получение изотактического полипропилена с высокой молекулярной массой [24]. Полимеризацию пропилена осуществляли при температуре  $60^\circ\text{C}$  и давлении  $\sim 2.5$  МПа в

стальном реакторе объемом  $200\text{ см}^3$ , снабженным высокоскоростной мешалкой (3000 об/мин). Синтез нанокомпозитов проводили следующим путем: готовили суспензию порошка ТРОГ или бинарных смесей ТРОГ с МУНТ или ОУНТ в толуоле, обрабатывали ее ультразвуком 10 мин, добавляли нужное количество метилалюмоксана (МАО) и продолжали ультразвуковое воздействие еще 10 мин. Мощность УЗ-излучателя составляла 35 Вт. Ранее было показано, что методика предварительной ультразвуковой обработки суспензии графеновых нанопластин в толуоле приводит к уменьшению размеров агломератов и к лучшему распределению наночастиц в полимерной матри-

це [22]. Полученную суспензию вводили в реактор, заполненный жидким пропиленом, и подавали катализатор. Для синтеза материала с заданным содержанием наполнителя варьировали условия полимеризации. После окончания полимеризации порошок композиционного материала выгружали из реактора и отмывали от остатков компонентов каталитической системы смесью этилового спирта и HCl, после чего сушили до постоянной массы в вакууме при 60°C.

Инфракрасные спектры образцов изотактического ПП и композиций в виде пленок толщиной 100 мкм, полученных путем горячего прессования, регистрировали на спектрометре Vertex 70 FT-IR фирмы "Bruker". Стереорегулярность изотактического ПП (макротактичность) определяли по соотношению оптической плотности полос поглощения при 973 и 998 см<sup>-1</sup> ( $D_{998}/D_{973}$ ), характеризующему долю пропиленовых звеньев в изотактических последовательностях длиной более 11–13 мономерных единиц [25].

Рентгеновскую дифракцию образцов полимеров и композитов исследовали с помощью дифрактометра "Дрон-2" (CuK<sub>α</sub>-излучение). Степень кристалличности определяли как соотношение интегральной интенсивности кристаллической составляющей и общей интенсивности.

Наполнители изучали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с использованием JSM-5300LV ("JEOL").

Образцы композитов исследовали методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) с использованием электронного микроскопа модели LEO-912AB ("Zeiss"). Для анализа методом ПЭМ готовили ультратонкие срезы образцов толщиной ~50 нм, используя микротом с алмазным ножом.

Теплофизические характеристики (температура и энтальпия плавления и кристаллизации) нанокompозитов определяли методом дифференциальной сканирующей калориметрии с использованием прибора DSC-7 ("Perkin-Elmer") при скорости нагревания/охлаждения 10 К/мин.

Термогравиметрический анализ образцов проводили на термомикровесах TG 209 F1 Iris ("Netzsch", Германия) в динамических условиях на воздухе или в аргоне при скорости нагревания 10 град/мин до 600°C.

Термоокисление образцов ПП и нанокompозитов осуществляли в кинетическом режиме при температуре 130°C и давлении кислорода 300 мм рт.ст. Кинетику поглощения кислорода исследовали с помощью высокочувствительной манометрической установки по методу, описанному в работе [26].

Деформационно-прочностные характеристики нанокompозитов изучали в режиме квазиста-

тического растяжения с использованием разрывной машины Instron-1122. Образцы для проведения физико-механических испытаний готовили прессованием при температуре 190°C и давлении 150 атм, после чего охлаждали до комнатной температуры со скоростью 20 град/мин. Испытания проводили на образцах в виде лопаток (сечение 1.5 × 5.0 мм, длина базы 35 мм) со скоростью 50 мм/мин. За результат испытаний принимали среднее значение 5–6 измерений, ошибка измерений 5–10%.

Измерение удельного электрического сопротивления  $\rho_v$  композитов выполняли двухзондовым методом, используя дисковые электроды. Диэлектрические свойства нанокompозитов (диэлектрическая проницаемость, потери и проводимость) исследовали в диапазоне частот 10<sup>-2</sup>–10<sup>6</sup> Гц с помощью импеданс-анализатора "Novocontrol Alpha-A" и диэлектрической ячейки "ZGS Alpha Active Sample Cell" с позолоченными дисковыми электродами диаметром 20 и 30 мм.

Коэффициенты отражения электромагнитных волн в диапазоне частот 3.2–37.5 ГГц определяли на установках, разработанных для исследовательских целей (для развития и с учетом методик по ГОСТ 30381-95) и состоящих из панорамных КСВН-измерителей, волноводного тракта и рупорной антенны [27]. Рупоры имеют пирамидальную форму, обеспечивающую согласование волноводного выхода со свободным пространством. Размеры измеряемого образца определяются выходной апертурой рупора. Измерения выполняли с экспериментальной погрешностью не более 0.5 дБ. Исследуемый образец в виде плоской пластины помещали перед рупором. С противоположной стороны к пластине образца прижимали лист меди толщиной не менее 1 мм и размерами 20 × 20 см.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### *Синтез композитов*

В табл. 1 представлены данные об условиях полимеризации, активности металлоценовой каталитической системы, кристалличности и макротактичности ПП в композитах, полученных при использовании бинарных нанонаполнителей ТРОГ + МУНТ и ТРОГ + ОУНТ. Приведены также результаты по полимеризации пропилена в присутствии ТРОГ [28] или ОУНТ.

Из табл. 1 видно, что введение углеродных наночастиц в реакционную среду при полимеризации на металлоценовой каталитической системе приводит к уменьшению ее активности. При этом значение активности сохраняется достаточно высоким, что позволяет в широких пределах варьировать состав получаемых композитов.

**Таблица 1.** Полимеризация пропилена на  $rac$ -Me<sub>2</sub>Si(2-Me-4-PhInd)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>-MAO в присутствии ТРОГ [24], ОУНТ, ТРОГ + МУНТ и ТРОГ + ОУНТ (жидкий пропилен,  $T = 60^\circ\text{C}$ )

Опыт, №	Количество наполнителя, мг	Zr × 10 <sup>-7</sup> моль	Al/Zr	Время, мин	Выход, г	Активность, кг ПП/ммоль Zr ч	Макротаكتичность, D <sub>998</sub> /D <sub>973</sub>	Кристалличность, % (РСА)	Содержание наполнителя, мас. %
Без наполнителя									
1	–	3.8	13000	30	24	126	90	61	–
ТРОГ									
2	30	4.0	14980	15	12	118	91	65	0.2
3	90	4.5	11270	5	2.5	69	–	60	3.3
4	80	3.7	14420	3	0.8	45	–	67	10.0
ОУНТ									
5	50	2.7	18075	10	5	110	–	64	1.0
ТРОГ + МУНТ									
6	80	4.34	11660	30	10.7	49	87	60	0.74
7	80	4.29	14410	22	7.5	47	–	58	1.06
8	80	3.72	17300	13	5.0	60	–	60	1.65
9	80	4.48	10390	17	1.9	15	–	58	4.2
ТРОГ + ОУНТ									
10	15.5	5.2	9385	15	3.2	25.6	91	61	0.48
11	39.2	3.2	15340	60	4.4	13.6	–	59	0.89
12	27.3	1.9	26450	30	0.35	3.7	–	61	7.8

Видно, что в опытах серии ТРОГ + МУНТ при увеличении соотношения Al : Zr (табл. 1, опыт 8) до 17300 (в сравнении с данными опытов 6, 7) активность каталитической системы возрастает. Уменьшение содержания металлоценового комплекса заметно уменьшает активность каталитической системы даже при высоком соотношении Al : Zr (табл. 1, опыт 12), серия ТРОГ + ОУНТ. Введение наполнителей мало влияет на параметры регулярности полипропиленовой матрицы. Степень макротаكتичности составляет 87–91%.

На рис. 3 представлены ПЭМ-микрофотографии композитов изотактический ПП–ТРОГ и изотактический ПП–ОУНТ, а на рис. 4 и 5 микрофотографии композитов изотактический ПП–ТРОГ + МУНТ и изотактический ПП–ТРОГ + ОУНТ соответственно.

Так, в композитах изотактический ПП–ТРОГ отчетливо видны нанопластины графена, а в композитах изотактический ПП–ОУНТ видны островки ОУНТ в виде неких агломератов. В композите с бинарным наполнителем (см. рис. 4, мик-

рофотография в масштабе 100 нм) видны графеновые нанопластины и небольшие агломераты МУНТ, расположенные между ними. Похожее наблюдение можно сделать и для композитов изотактический ПП–ТРОГ + ОУНТ (рис. 5).

Отметим, что во всех случаях наполнители достаточно однородно распределены в полимерной матрице.

#### Свойства полимерной матрицы

Проведено исследование свойств ПП, полученного на поверхности углеродных наполнителей, определены его фазовый состав, степень кристалличности и получены теплофизические характеристики.

Методом РСА показано, что при полимеризации в присутствии углеродных наночастиц ПП кристаллизуется в форме альфа-модификации, о чем свидетельствует наличие пика при  $2\theta = 18.6$  град. На рис. 6 представлены диаграммы РСА полученных композитов.

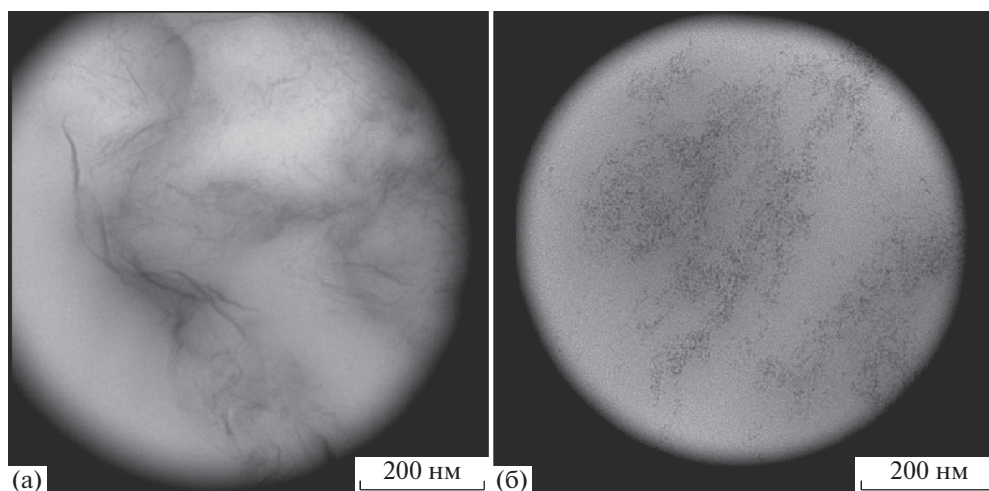


Рис. 3. ПЭМ образцов изотактический ПП–0.2 мас. % ТРОГ (а) и изотактический ПП–1.0 мас. % ОУНТ (б).

Влияние нанонаполнителей мало отражается на изменении интенсивности и формы основных спектральных линий на рентгенограмме. Видно, что по мере увеличения содержания бинарных наполнителей прослеживаются небольшие изменения в форме линии – в области  $2\theta = 21.7$  появляется два пика. Это вероятно соответствует появлению в композите кристаллитов ПП различной дефектности. При этом заметно уменьшается интенсивность пиков кристалличности в области  $2\theta = 23\text{--}33$  град. При использовании металлоцепонового катализатора степень кристалличности ПП по данным РСА составляла 61%, в композициях кристалличность изотактического ПП менялась незначительно (табл. 1).

#### *Теплофизические свойства композиций*

Исследовано влияние содержания нанонаполнителей на теплофизические свойства композитов. В табл. 2 представлены данные о температуре и энтальпии первого, второго плавления, а также температуре кристаллизации.

Данные ДСК указывают, что полимеры имеют достаточно высокую  $T_{пл}$ . Кривые плавления ряда образцов представлены на рис. 7. Как видно из табл. 2 и на рисунке, добавление углеродных наночастиц приводит к некоторому уширению пиков плавления, мало влияет на температуру плавления, немного уменьшает энтальпию плавления и, соответственно, степень кристалличности ПП. В работе [30] также наблюдалось уменьшение энтальпии плавления полимера и уширение экзотермических кривых с увеличением содержания наполнителя. Авторы работы предположили, что уменьшение энтальпии вызвано ростом дефектности кристаллической структуры ПП, синтезируемого на графеновых наночастицах, а ушире-

ние обусловлено тем, что частицы наполнителя могут различаться по нуклеирующей способности и тем самым затруднять образование больших кристаллитов ПП.

Введение ТРОГ, так же как и других углеродных нанонаполнителей (графеновых нанопластин, полученных химическим восстановлением оксида графена, наноразмерного графита, МУНТ) увеличивает  $T_{кр}$  полипропилена на  $8\text{--}15^\circ\text{C}$ , т.е. все углеродные наполнители оказывают нуклеирующий эффект [30, 31]. На рис. 8 представлены кривые кристаллизации изотактического ПП, композитов изотактический ПП–ТРОГ с разным содержанием наполнителя и композита изотактический ПП–ТРОГ + МУНТ (1.06 мас. %). Видно, что введение наполнителей приводит к увеличению температуры кристаллизации ПП. В присутствии бинарного наполнителя наблюдается небольшое уширение пика кристаллизации. Согласно данным табл. 2, температура кристалличности увеличивается на  $9\text{--}17^\circ\text{C}$ .

#### *Термогравиметрический анализ*

Данные по температуре максимальной скорости потери массы исследованных композиционных материалов, полученные при измерении на воздухе и в аргоне, представлены в табл. 3. Видно, что уже при малом содержании наполнителей, отмечается рост температуры максимума скорости потери массы как при проведении анализа на воздухе, так и в инертной атмосфере, что свидетельствует об увеличении термо- и термоокислительной стабильности композиционных материалов на основе всех использованных углеродных нанонаполнителей.

На рис. 9 представлены кривые потери массы по данным ТГА, полученные на воздухе для ПП и

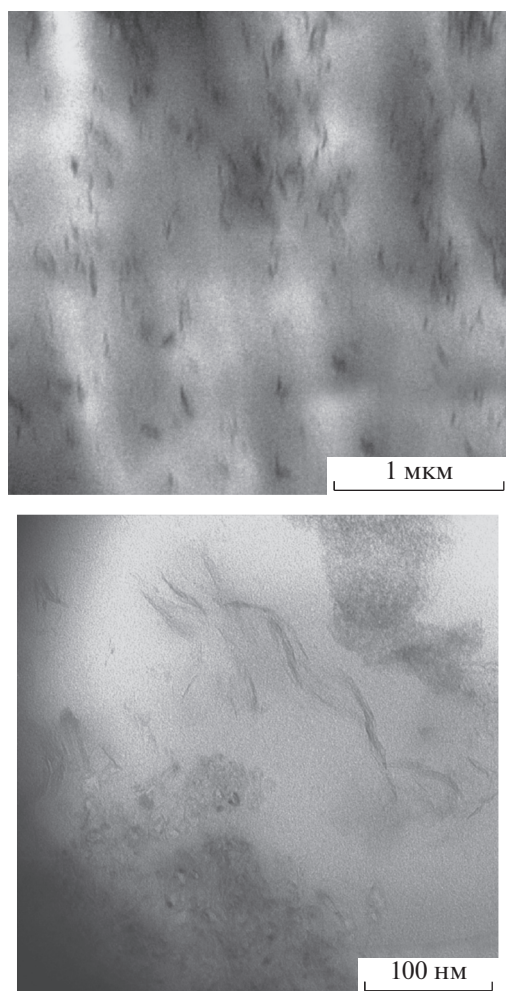


Рис. 4. ПЭМ образца изотактический ПП–1.6 мас. % ТРОГ + МУНТ.

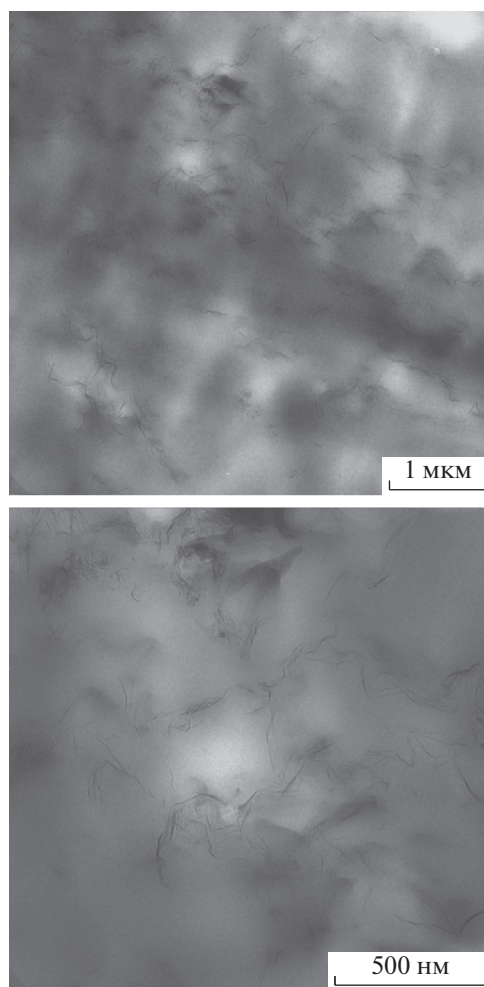


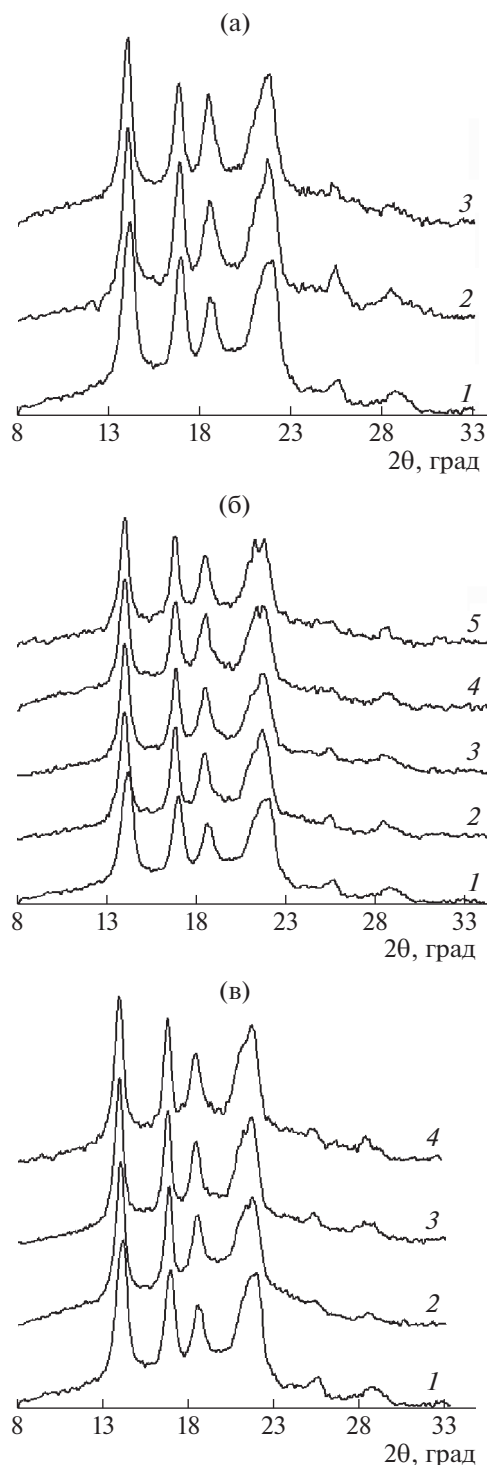
Рис. 5. ПЭМ образца изотактический ПП–0.89 мас. % ТРОГ + ОУНТ.

композитов с ТРОГ и ТРОГ–МУНТ. Показано, что введение углеродных наполнителей повышает термостабильность полученных материалов. Увеличение термостабильности вероятно связано с замедлением термоокислительного разложения полимера вследствие уменьшения скорости диффузии кислорода в присутствии наполнителя и с обрывом радикалов на его поверхности. Можно отметить, что дальнейшее увеличение концентрации бинарных наночастиц (ТРОГ + МУНТ) приводит к уменьшению  $T_{max}$ , которое становится близким к значению, полученному для исходного изотактического ПП. Похожие данные были получены ранее и для композитов с другими углеродными нанонаполнителями [30, 31]. Можно полагать, что при увеличении концентрации наполнителей вследствие значительного уменьшения толщины полимерного слоя на поверхности частиц облегчается доступ кислорода и термоокислительное разложение начинается раньше.

#### *Термоокислительная деструкция композитов*

Известно, что полимеры подвержены старению за счет воздействия температуры и кислорода воздуха. Зачастую уже в процессе синтеза добавляют антиоксиданты, чтобы предотвратить потерю свойств полимерных изделий. Ранее было показано, что разные формы углерода, например сажа и графит [32], замедляют процесс окисления полимеров в результате обрыва кинетических цепей на поверхности наполнителя. Изотактический ПП, получаемый на эффективных металлоценовых катализаторах, характеризуется высокой степенью кристалличности и более однородным распределением стерео- и регио-ошибок в аморфной и кристаллической фазе по сравнению с ПП, полученным на традиционных катализаторах [33]. Результатом этого является более высокая устойчивость такого полимера к термоокислительному разложению [34].

Представляло интерес изучить влияние на устойчивость к термоокислительной деструкции



**Рис. 6.** Рентгенограммы изотактического ПП (1) и его композитов изотактический ПП–ТРОГ (а), изотактический ПП–ТРОГ + МУНТ (б) и изотактический ПП–ТРОГ + ОУНТ (в) с содержанием наполнителя: а – 0.2 (2) и 3.3 мас. % (3); б – 0.74 (2), 1.06 (3), 1.65 (4) и 4.2 мас. % (5); в – 0.48 (2), 0.89 (3) и 7.8 мас. % (4).

композиций металлоценового изотактического ПП с углеродными наполнителями ТРОГ, ТРОГ + МУНТ, ТРОГ + ОУНТ. На рис. 10–12 пред-

ставлены кривые окисления исходного изотактического ПП и его композитов с ТРОГ, ТРОГ + МУНТ и ТРОГ + ОУНТ. Как видно на этих рисунках, тип и содержание наполнителя влияет на кинетику поглощения кислорода: изменяется как период индукции, так и максимальная скорость окисления.

Данные о периоде индукции и максимальной скорости окисления композитов представлены в табл. 4. Видно, что более устойчивы к окислению образцы композитов изотактический ПП–ТРОГ + МУНТ. Заметный эффект наблюдается при содержании наполнителя 4.2 мас. %, при этом индукционный период термоокислительной деградации увеличивается в 2–3 раза по сравнению с изотактическим ПП, скорость окисления падает в 2–5 раз.

Как видно из табл. 4, композиты со смешанным наполнителем ТРОГ + ОУНТ проявляют повышенную стабильность при достаточно высоких степенях наполнения (7.8 мас. %). При этом индукционный период термоокислительной деградации ПП увеличивается в 1.5 раза, скорость окисления падает почти в 5 раз.

На основании полученных данных можно полагать, что нанокремниевые частицы, использованные в данной работе, так же как это было показано раньше для графеновых нанопластин, полученных химическим восстановлением оксида графена, фуллеренов и графита, в том числе наноразмерного [35, 36], являются ингибиторами термоокислительного разложения ПП. Добавление к ТРОГ углеродных нанотрубок увеличивает устойчивость ПП к термоокислению, вероятно, за счет улучшения распределения графеновых нанопластин в полимерной матрице.

#### *Механические свойства композитов*

Измерение механических свойств композитов были проведены в режиме квазистатического растяжения. Из зависимостей напряжение–деформация определены основные механические характеристики: модуль упругости  $E$ , предел текучести  $\sigma_T$ , удлинение при пределе текучести  $\epsilon_T$ , прочность  $\sigma_p$  и деформация при разрыве  $\epsilon_p$ . В табл. 5 приведены значения этих величин для изотактического ПП и композиций на его основе с ТРОГ и бинарными наполнителями ТРОГ + МУНТ и ТРОГ + ОУНТ.

Известно, что введение анизотропных наполнителей в полимерную матрицу приводит к росту модуля упругости. Ранее было показано, что введение графеновых нанопластин, полученных химическим восстановлением оксида графена, увеличивает модуль упругости на ~35–40% при содержании наполнителя 1.8 мас. %, близкие значения были получены и для композитов с многостенными углеродными нанотрубками [37].



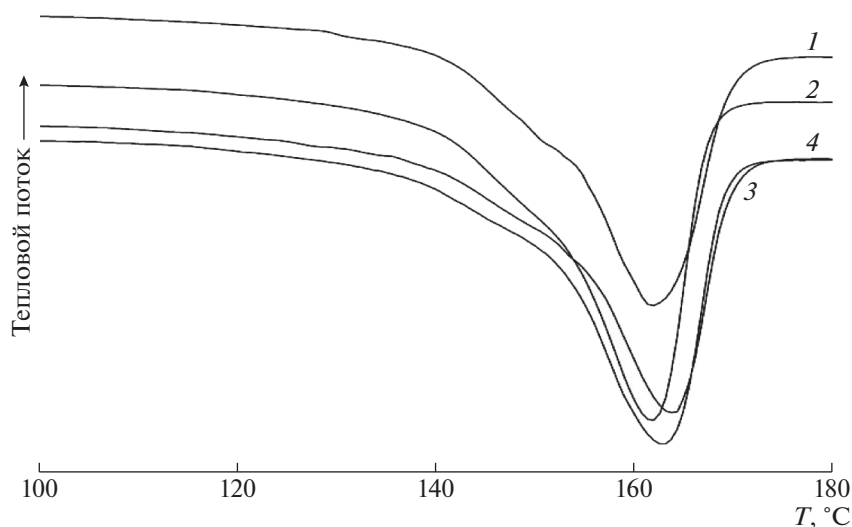
**Таблица 2.** Показатели температуры плавления, энтальпии плавления  $\Delta H_{\text{пл}}$ , температуры кристаллизации изотактического ПП и его композитов

Композит	Содержание наполнителя, мас. %	$T_{\text{пл}}$ , °C	$\Delta H_{\text{пл}}$ , Дж/г ПП	Кристалличность*, % (ДСК)	$T_{\text{зпл}}$ , °C	$\Delta H_{\text{зпл}}$ , Дж/г ПП	$T_{\text{кр}}$ , °C
Изотактический ПП	—	161.7	92.0	56	161.8	89.4	108.0
ТРОГ	0.2	161.7	109.0	66	160.7	94.6	118.5
	3.3	162.9	103.6	63	161.5	91.8	116.9
	10.0	162.0	98.0	59	158.7	83.6	119.2
	ОУНТ	1.0	160.7	99.0	60	160.9	95.4
ТРОГ + МУНТ	0.74	160.5	103.5	63	159.4	93.5	118.9
	1.06	163.5	90.0	55	161.8	94.8	119.6
	1.65	162.0	88.0	54	163.3	84.8	118.8
	4.2	161.3	89.5	55	161.0	90.1	119.5
ТРОГ + ОУНТ	0.48	161.7	91.5	55	162.1	88.8	118.6
	0.89	165.1	80.1	48	161.6	98.9	118.8
	7.8	160.1	100.4	61	159.0	79.5	125.2

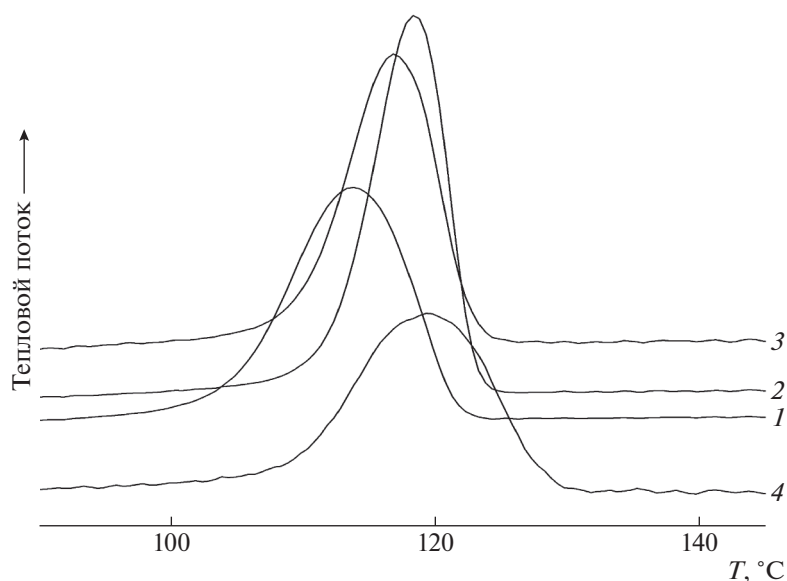
\* Определяли согласно данным работы [29] по формуле  $K = (\Delta H / \Delta H_0) \times 100$ . Энтальпию плавления ПП со степенью кристалличности 100% ( $\Delta H_0$ ) принимали равной  $165 \pm 18$  Дж/г.

В данной работе увеличение модуля упругости составляет 27% для композитов на основе ТРОГ (3.3 мас. %), 40% для композитов на основе ТРОГ + + МУНТ (4.2 мас. %), 14% для композитов на основе ТРОГ + ОУНТ (0.89 мас. %).

Как видно из табл. 5, для всех полученных композиций прослеживается резкое снижение предельных деформаций. Композиты как с исходными ТРОГ, так и с бинарными наполнителями даже при небольшом содержании обладают



**Рис. 7.** Кривые плавления образцов изотактический ПП (1), изотактический ПП–0.2 мас. % ТРОГ (2), изотактический ПП–3.3 мас. % ТРОГ (3) и ИПП–0.89 мас. % ТРОГ + ОУНТ (4).



**Рис. 8.** Кривые кристаллизации образцов изотактический ПП (1), изотактический ПП–0.2 мас. % ТРОГ (2), изотактический ПП– 3.3 мас. % ТРОГ (3) и изотактический ПП–1.06 мас. % ТРОГ+ МУНТ (4).

малыми значениями удлинения при разрыве: для композитов изотактический ПП–ТРОГ при содержании наполнителя 0.2 мас. % удлинение при разрыве составляет 7.8%, для композитов изотактический ПП/ТРОГ + МУНТ при содержании наполнителя 0.74 мас. % удлинение при разрыве 5.7%, для композитов изотактический ПП–ТРОГ + ОУНТ при содержании наполнителя 0.48 мас. % удлинение при разрыве 11.2%. Заметное уменьшение удлинения при разрыве композита с анизотропными наночастицами (графен, нанотрубки) возможно по разным причинам: за счет обра-

зования крупных пор, плохого отслаивания частиц наполнителя, образования агрегатов [38].

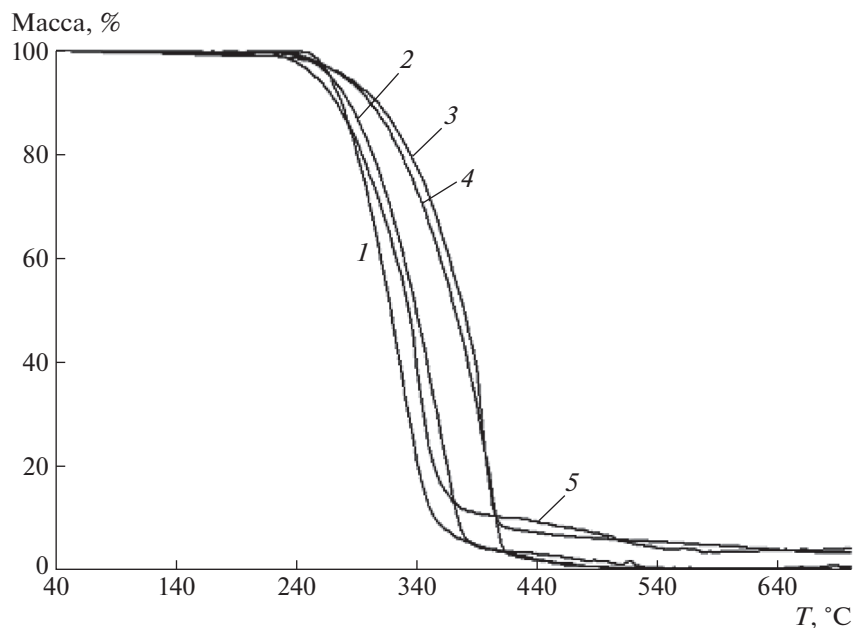
#### *Электрические свойства композитов*

Исследованы электрические свойства композитов на постоянном токе и в переменных полях в области низких частот и в СВЧ-области. Получены зависимости диэлектрической проницаемости и диэлектрических потерь нанокompозитов от частоты.

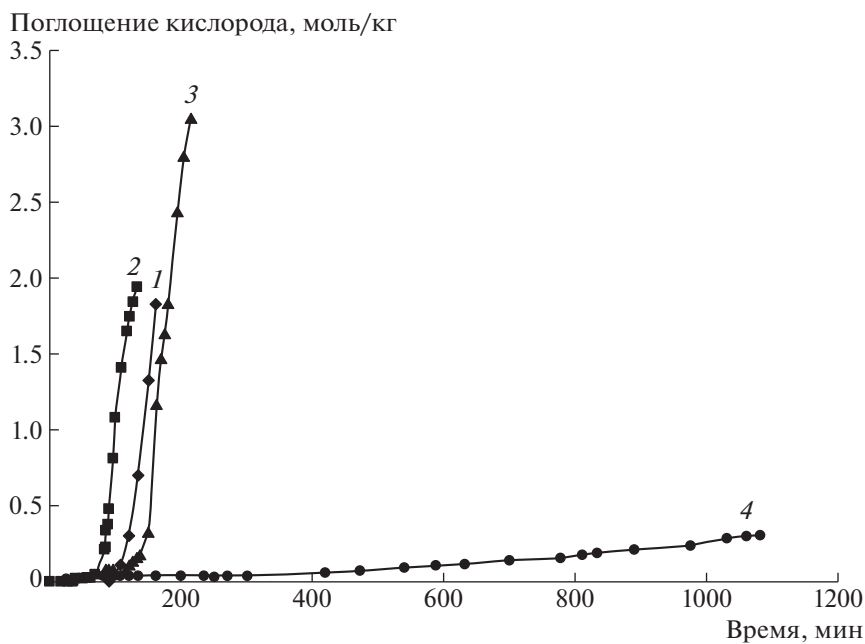
Измерения проводимости образцов на постоянном токе показали, что композит изотактический ПП–ТРОГ 3.3 мас. % обладает проводимо-

**Таблица 3.** Данные ТГА

Композит	Содержание наполнителя, мас. %	$T_{max}$ , °C	
		на воздухе	в аргоне
Изотактический ПП	–	337	469
Изотактический ПП–ТРОГ	0.2	353	–
	3.3	396	–
Изотактический ПП–ОУНТ	1.0	404	477
Изотактический ПП–ТРОГ + МУНТ	0.74	406	–
	1.06	394	–
	1.65	350	484
	4.2	340	–
Изотактический ПП–ТРОГ + ОУНТ	0.48	–	477
	7.8	–	487



**Рис. 9.** Кривые ТГА образцов изотактического ПП (1), изотактического ПП–0.2 мас. % ТРОГ (2), изотактического ПП–3.3 мас. % ТРОГ (3), изотактического ПП–0.74 мас. % ТРОГ + МУНТ (4) и изотактического ПП–4.2 мас. % ТРОГ + МУНТ (5).

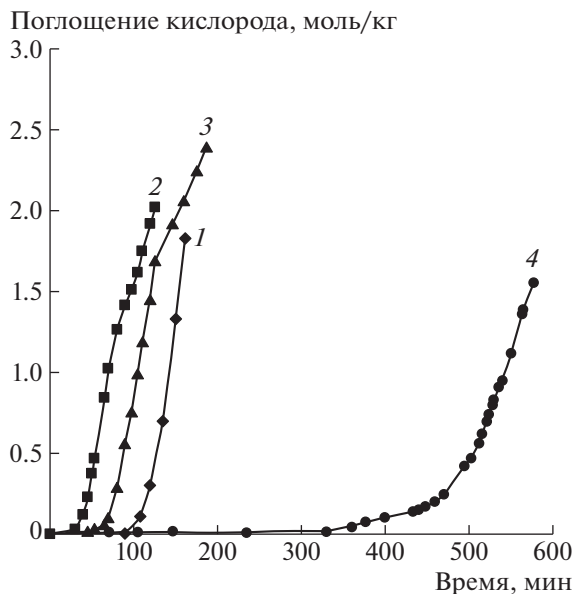


**Рис. 10.** Кинетические кривые окисления исходного изотактического ПП (1) и его композитов с содержанием ТРОГ 0.2 (2), 3.3 (3) и 10 мас. % (4).

стью  $\sim 4 \times 10^{-7} (\text{Ом см})^{-1}$ , что близко к пороговому значению. Композит, содержащий 10 мас. % ТРОГ имеет проводимость  $1 \times 10^{-2} (\text{Ом см})^{-1}$ . Композиты с содержанием смешанного наполнителя ТРОГ + МУНТ 1.65 и 4.2 мас. % обладают прово-

димостью  $1 \times 10^{-8}$  и  $1.38 \times 10^{-3} (\text{Ом см})^{-1}$  соответственно. Для композита с ТРОГ + ОУНТ 7.8 мас. % проводимость составляет  $1 \times 10^{-4} (\text{Ом см})^{-1}$ .

С использованием импеданс-анализатора “Novocontrol Alpha-A” в диапазоне частот  $10^{-2}$ –



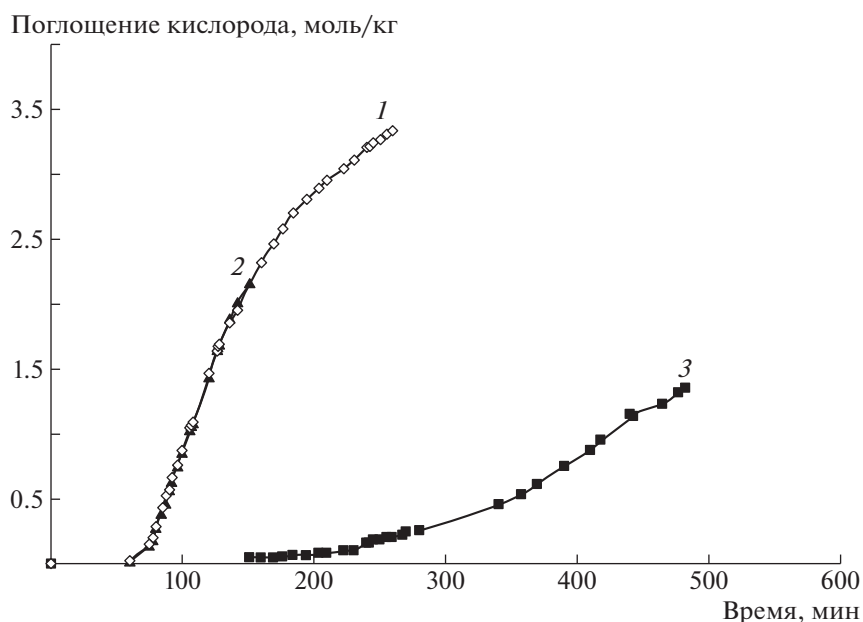
**Рис. 11.** Кинетические кривые окисления исходного изотактического ПП (1) и его композитов с ТРОГ + МУНТ с содержанием наполнителя 0.7 (2), 1.0 (3) и 4.2 мас. % (4).

$10^6$  Гц измерены электропроводность и диэлектрическая проницаемость полученных нанокompозитов. Измерения в этой области частот позволяют более точно определять связность частиц наполнителя в полимерной матрице, т.е. оценить

порог протекания. На рис. 13 и 14 приведены зависимости проводимости от частоты для композитов изотактический ПП–ТРОГ, изотактический ПП–ТРОГ + МУНТ и изотактический ПП–ТРОГ + ОУНТ при различной концентрации наполнителя.

Полная частотная зависимость проводимости имеет две компоненты: постоянную (DC) и переменную (AC). Горизонтальный участок на кривой DC-проводимости указывает на то, что перенос зарядов осуществляется по бесконечному кластеру контактирующих частиц наполнителя, т.е. при данной концентрации порог перколяции превышен (рис. 13, кривые 1 и 2). Линейная зависимость от частоты AC-проводимости свидетельствует о прыжковой проводимости между изолированными частицами наполнителя, т.е. о концентрации ниже порога перколяции (кривые 3 и 4).

Отсутствие на кривых горизонтального или линейного участка связано с ограниченным диапазоном частот — наблюдать горизонтальный участок для композитов ниже порога протекания возможно лишь при очень низких частотах, близких к нулю, а соответственно линейный участок для композитов выше порога может проявиться лишь при очень высоких частотах или вообще отсутствовать. В исследованном диапазоне частот оба участка, линейный и горизонтальный (рис. 13, кривые 3 и 4), наблюдаются только для образцов изотактический ПП–ТРОГ (3.3 мас. %) и изотактический ПП–ТРОГ + МУНТ (1.65 мас. %), т.е. концентрация наполнителей находится вблизи



**Рис. 12.** Кинетические кривые окисления композитов изотактический ПП–ТРОГ + ОУНТ с содержанием наполнителя 0.48 (1), 0.89 (2), 7.8 мас. % (3).

**Таблица 4.** Период индукции и скорость окисления изотактического ПП и его композитов ( $T = 130^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{O}_2 - 300 \text{ мм Hg}$ ).

Композит	Содержание наполнителя, мас. %	Период индукции, мин	Скорость окисления $\times 10^4$ моль/кг с
Изотактический ПП	—	130	4.6
Изотактический ПП–ТРОГ	0.2	62	7.5
	3.3	84	9.6
	10	300	0.09
Изотактический ПП–ТРОГ + МУНТ	1.06	144	5.1
	1.65	210	0.9
	4.2	350	2.4
Изотактический ПП–ТРОГ + ОУНТ	0.48	60	4.7
	0.89	62	4.9
	7.8	200	1.0

**Таблица 5.** Механические характеристики при растяжении изотактического ПП и его композитов (скорость растяжения 50 мм/мин)

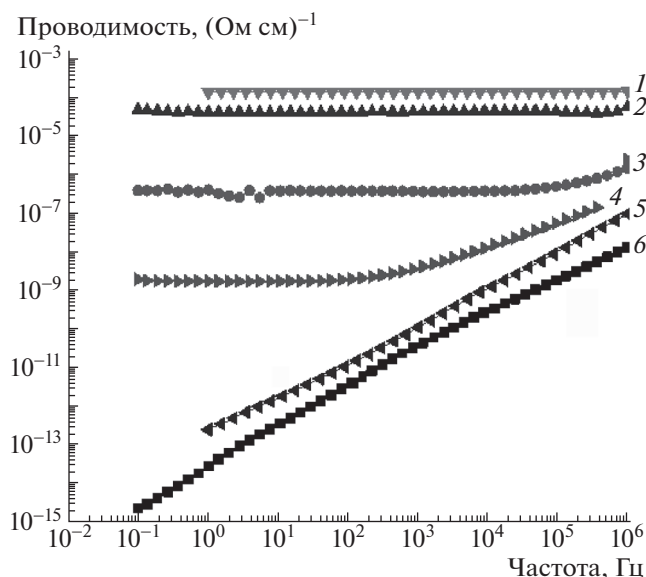
Композит	Содержание наполнителя, мас. %	$E$ , МПа	$\sigma_T$ , МПа	$\epsilon_T$ , %	$\sigma_p$ , МПа	$\epsilon_p$ , %
Изотактический ПП	—	1220	37.4	6.8	39.1	500
Изотактический ПП–ТРОГ	0.2	1380	37.7	—	33.7	7.8
	3.3	1555	—	—	33.5	4.3
Изотактический ПП–ТРОГ + МУНТ	0.74	1240	37.0	5.02	36.0	5.7
	1.06	1310	35.0	5.2	33.0	6.5
	1.65	1340	—	—	32.2	4.5
	4.2	1710	—	—	31.3	2.9
Изотактический ПП–ТРОГ + ОУНТ	0.48	1290	38.0	7.0	34.5	11.2
	0.89	1390	37.5	6.5	34.8	9.1

порога протекания. Критическая частота для кривой 4, при которой ДС-проводимость переходит в АС-проводимость, когда меняется механизм проводимости, лежит в области  $10^2$  Гц. Для кривых 5 и 6 ДС-проводимость находится, вероятно, в области более низких частот, а для кривых 1 и 2 – АС-проводимость может проявиться при очень высоких частотах.

На рис. 14 видно, что для композита изотактический ПП–ТРОГ + ОУНТ с концентрацией наполнителя 7.8 мас. % (кривая 1) проводимость выше, чем проводимость композита изотактический ПП–ТРОГ 10 мас. % (кривая 2).

Полученные результаты свидетельствуют о том, что использование бинарных наполнителей на основе ТРОГ как с МУНТ, так и с ОУНТ приводит к увеличению проводимости материала при гораздо меньшей концентрации наночастиц.

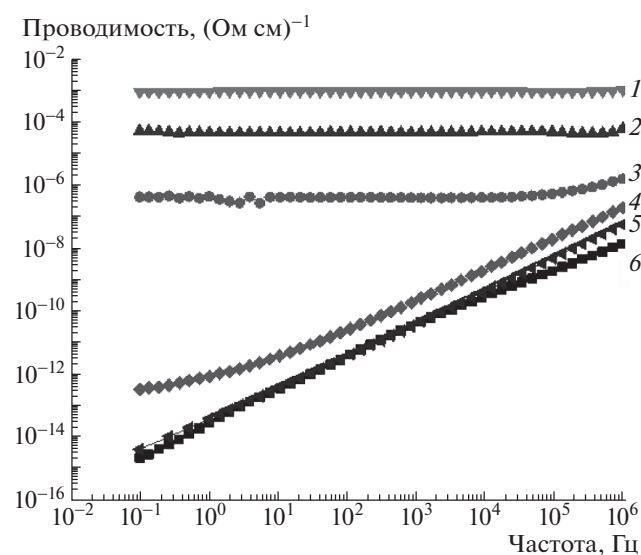
Наличие наполнителя с большим коэффициентом формы (МУНТ, ОУНТ) снижает порог протекания композита, так как длинные проводящие частицы образуют дополнительные пути протекания между частицами наполнителя с меньшим коэффициентом формы (ТРОГ). Для анализа изменения порога протекания при смешении наполнителей с различным коэффициентом формы можно воспользоваться простой моделью, предложенной в работе [9] для случая двух



**Рис. 13.** Зависимость электропроводности от частоты для композитов изотактический ПП с содержанием ТРОГ 10.0 (2) и 3.3 мас. % (3), а также изотактический ПП с содержанием наполнителя ТРОГ + МУНТ 4.20 (1), 1.65 (4), 1.06 (5) и 0.74 мас. % (6).

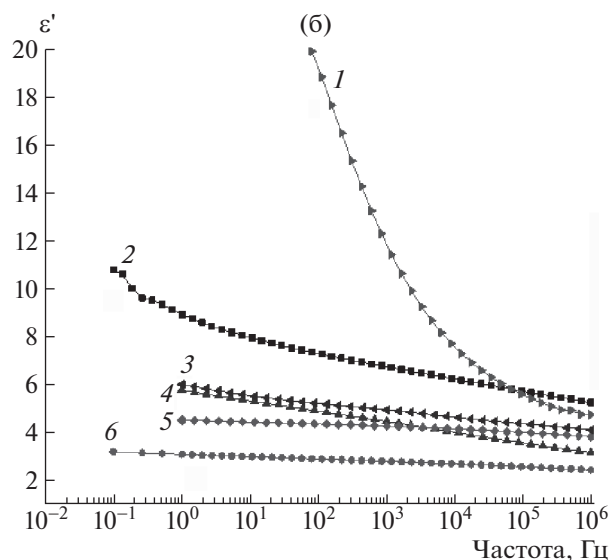
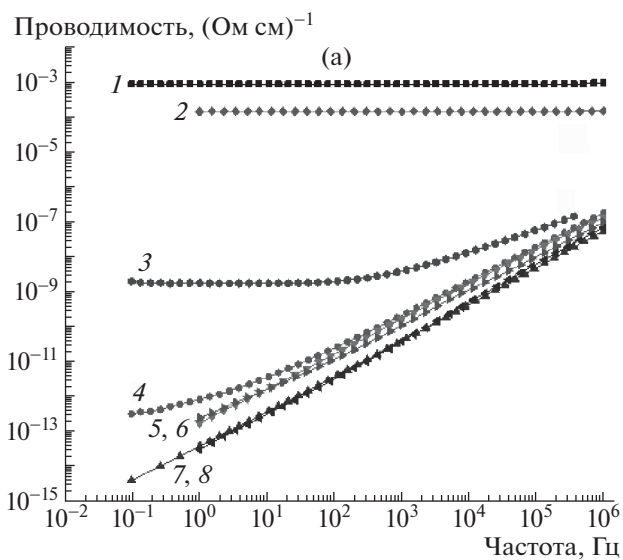
проводящих наполнителей. При использовании двух наполнителей *A* и *B* можно руководствоваться величиной параметра *k*:

$$k = \frac{m_A}{P_{c,A}} + \frac{m_B}{P_{c,B}}$$



**Рис. 14.** Зависимости электропроводности от частоты для композитов изотактический ПП с содержанием ТРОГ 10.0 (2), 3.3 (3) и 0.2 мас. % (6), а также изотактический ПП с содержанием наполнителя ТРОГ + ОУНТ 7.8 (1), 0.89 (4) и 0.48 мас. % (5).

Здесь *m<sub>A</sub>* и *m<sub>B</sub>* – массовые доли наполнителя соответственно, *P<sub>c,A</sub>* и *P<sub>c,B</sub>* – пороги протекания в случае использования наполнителей *A* и *B* независимо. Если *k* = 1, то проводящие наполнители перколируют в полимерной матрице; когда *k* > 1, проводящие наполнители контактируют друг с другом, и материал является проводящим; когда *k* < 1, проводящие наполнители диспергируются в полимерной матрице независимо, и электриче-



**Рис. 15.** Зависимости электропроводности (а) и диэлектрической проницаемости (б) от частоты для разных композитов: а – изотактический ПП с содержанием наполнителя ТРОГ + ОУНТ 7.8 (1), 0.89 (4) и 0.48 мас. % (7), изотактический ПП с ТРОГ + МУНТ 4.2 (2), 1.65 (3), 1.06 (5) и 0.74 мас. % (8), изотактический ПП с ОУНТ 1.0 мас. % (6); б – изотактический ПП с содержанием наполнителя ТРОГ + ОУНТ 0.89 (2) и 0.48 мас. % (6), изотактический ПП с ТРОГ + МУНТ 1.65 (1), 1.06 (3) и 0.74 мас. % (5), изотактический ПП с ОУНТ 1.0 мас. % (4).

**Таблица 6.** Коэффициент отражения  $K_{отр}$  для образцов изотактического ПП и композитов

Композит	Содержание наполнителя, мас. %	$K_{отр}$ (%) при различных частотах	
		30 ГГц	35 ГГц
Изотактический ПП	—	—	95
Изотактический ПП–ТРОГ	3.3	91	79
Изотактический ПП–ТРОГ + + МУНТ	0.74	83	89
	4.2	74	52

ское сопротивление велико. Для анализа выберем композиты изотактический ПП–ТРОГ + МУНТ с 1.65 и 0.74 мас. % (рис. 13, кривые 4 и 6). Величина порога протекания для ТРОГ ~3.3%, для МУНТ оценка дает величину порога ~0.9%. Значение порога протекания для композитов с МУНТ зависит от многих факторов, но для методов получения аналогичных методу полимеризации *in situ* величина 0.9% является разумным значением [39]; тогда величина коэффициента  $k$  для композита с 1.65 мас. % равна примерно единице, и он близок к порогу протекания. Для композита с 0.74 мас. % величина коэффициента  $k \sim 0.4$  и концентрация наполнителя ниже порога.

На рис. 15 приведены зависимости проводимости и диэлектрической проницаемости от частоты для композитов на основе бинарных наполнителей изотактический ПП–ТРОГ + ОУНТ, изотактический ПП–ТРОГ + МУНТ при разной концентрации наполнителей и результаты, полученные для композита изотактический ПП–ОУНТ (1 мас. %). Как видно на рис. 15а, при почти одинаковой концентрации наполнителей ТРОГ + ОУНТ и ТРОГ + МУНТ (кривые 4 и 5) проводимость композита изотактический ПП–ТРОГ + ОУНТ несколько выше, чем композита изотактический ПП–ТРОГ + МУНТ. В то же время, проводимость композита изотактический ПП–ОУНТ (кривая 6) такая же, как и у композита изотактический ПП–ТРОГ + МУНТ (кривая 5), что свидетельствует о большей эффективности ОУНТ как электропроводящего наполнителя.

Диэлектрические проницаемости композитов изотактический ПП–ТРОГ + МУНТ и изотактический ПП–ОУНТ практически одинаковы (рис. 15б, кривые 3 и 4). В то же время, диэлектрическая проницаемость композита изотактический ПП–ТРОГ + ОУНТ при той же концентрации (рис. 15б, кривая 2) существенно выше – этот факт указывает на то, что вклад наночастиц ТРОГ в диэлектрическую проницаемость композита больший, чем вклад нанотрубок.

Для изотактического ПП и его композитов изотактический ПП–ТРОГ, изотактический

ПП–ТРОГ + МУНТ определены величины коэффициента отражения электромагнитных волн СВЧ-диапазона при разных частотах для образцов, расположенных на металлической подложке (табл. 6).

Учитывая, что толщина пленок композитов составляла 200–300 мкм, можно сделать вывод, что полученные композиты обладают хорошими электродинамическими свойствами. Композиты со смешанным наполнителем ТРОГ + МУНТ обладают лучшими характеристиками по сравнению с композитами на основе ТРОГ.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, при получении композитов на основе ПП и нанокремниевых наполнителей *in situ* полимеризацией обеспечивается достаточно однородное распределение наполнителя, что позволяет представить материалы с комплексом улучшенных характеристик. Так, получены композиты, характеризующиеся низким порогом перколяции и хорошими электродинамическими свойствами. Использование углеродных, в том числе бинарных, нанонаполнителей позволяет повысить термостабильность, устойчивость материалов к термоокислительному разложению.

Практически во всех случаях на кривых ТГА наблюдается эффект увеличения  $T_{max}$  при небольших значениях концентрации наполнителя. При анализе на воздухе дальнейшее увеличение концентрации приводит к уменьшению  $T_{max}$ . Увеличение термостабильности ПП при добавлении углеродных нанонаполнителей связано, по-видимому, с замедлением термоокислительного разложения полимера вследствие уменьшения скорости диффузии кислорода в присутствии наполнителя и с гибелью радикалов на его поверхности. При увеличении концентрации наполнителя значительно уменьшается толщина полимерного слоя на поверхности наполнителей, что облегчает доступ кислорода.

Введение анизотропных углеродных нанонаполнителей (графеновых нанопластин, углеродных нанотрубок) влечет увеличение модуля упругости композитов (~30%), но при этом заметно уменьшается величина удлинения при разрыве, наблюдается квазихрупкое разрушение. Уменьшение удлинения композита с анизотропными наночастицами происходит, возможно, вследствие образования крупных пор, плохого отслаивания частиц наполнителя, образования агрегатов частиц наполнителя.

Использование бинарных наполнителей позволяет в ряде случаев понизить порог перколяции. Так, величина порога протекания для композитов изотактический ПП–ТРОГ составляет примерно 3 мас. %, тогда как для композитов изотактический ПП–ТРОГ + МУНТ ~ 2 мас. % В случае бинарных наполнителей близкий уровень электропроводности достигается при значительно меньшей концентрации по сравнению с мононаполнителем.

Полученные композиты являются перспективными для создания антистатических материалов, поглощающих экранов и фильтров электромагнитного излучения соответствующего диапазона [40, 41].

Авторы выражают благодарность Д.П. Шашкину за рентгенографический анализ полимеров, С.С. Абрамчуку за ПЭМ-исследования пленок композитов и Т.И. Мединцевой за механические испытания образцов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 18-33-00573 мол\_а) и в рамках Госзадания (темы 45.11, 0082-2014-0009, 0089-2014-0030).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Potts J.R., Dreyer D.R., Bielawski C.W., Ruoff R.S. // *Polymer*. 2011. V. 52. № 5. P. 25.
2. Graphene Science Handbook. Nanostructure and Atomic Arrangement / Ed. by M. Aliofkhaezaei, N. Ali, W.I. Milne, C.S. Ozkan, S. Mitura, J.L. Gervasoni. Boca Raton: CRC Press, 2016.
3. Kim H., Abdala A.A., Macosco C. // *Macromolecules*. 2010. V. 43. P. 6515.
4. Zhong Y., Shu Zhen Zhen H. // *FlatChem*. 2017. № 4. P. 20.
5. Du J., Cheng H.M. // *Macromol. Chem. Phys.* 2012. V. 213. P. 1060.
6. Stankovich S., Dikin D.A., Piner R.D., Kohlhaas K.A., Kleinhammes A., Jia Y., Wu Y., Nguyen S.T., Ruoff R.S. // *Carbon*. 2007. V. 45. P. 1558.
7. Josphat Phiri, Patrick Gane, Thad C. Maloney // *Mater. Sci. Eng.* 2017. V. 215. P. 9.
8. Мурадян В.Е., Арбузов А.А., Соколов Е.А., Бабенко С.Д., Бондаренко Г.В. // Письма в ЖТФ. 2013. Т. 39. № 18. С. 1.
9. Yao Sun, Ha-Da Bao, Zhao-Xia Guo, Jian Yu // *Macromolecules*. 2009. V. 42. P. 459.
10. Jing Li, Jie Tang, Jinshi Yuan, Kun Zhang, Xiaoliang Yu, Yige Sun, Han Zhang, Lu-Chang Qin // *Chem. Phys. Lett.* 2018. V. 693. P. 60.
11. Perets Yu., Aleksandrovych L., Melnychenko M., Lazarenko O., Vovchenko L., Matzui L. // *Nanoscale Res. Lett.* 2017. V. 12. P. 406.
12. Luowen Peng, Yiyu Feng, Peng Lv, Da Lei, Yongtao Shen, Yu Li, Wei Feng // *J. Phys. Chem. C*. 2012. V. 116. P. 4970.
13. Арбузов А.А., Можжухин С.А., Володин А.А., Фурцуков П.В., Тарасов Б.П. // Изв. РАН. Сер. Хим. 2016. № 8. С. 1893.
14. Abbasi H., Antunes M., Velasco J.I. // *Polymers*. 2018. V. 10. P. 348.
15. Ping'an Song, Lina Liu, Shenyuan Fu, Youming Yu, Chunde Jin, Qiang Wu, Yan Zhang, Qian Li // *Nanotechnology*. 2013. V. 24. № 12. P. 125704.
16. Maiti S., Shrivastava N.K., Suin S., Khatua B.B. // *ACS Appl. Mater. Int.* 2013. V. 5. P. 4712.
17. Pradhan B., Srivastava S.K. // *Polym. Int.* 2014. V. 63. P. 1219.
18. Arбузов А.А., Muradyan V.E., Tarasov B.P. // *Russ. Chem. Bull.* 2013. V. 62. P. 1962.
19. Arбузов А.А., Muradyan V.E., Tarasov B.P., Sokolov E.A., Babenko S.D. // *Russ. J. Phys. Chem.* 2016. V. 90. P. 907.
20. Hummers W., Offeman R. // *J. Am. Chem. Soc.* 1958. V. 80. P. 1339.
21. Muradyan V.E., Romanova V.S., Moravsky A.P., Parnes Z.N., Novikov Yu.N. // *Russ. Chem. Bull.* 2000. V. 49. № 6. С. 1017.
22. Polschikov Sergey V., Nedorezova Polina M., Klyamkina Alla N., Kovalchuk Anton A., Aladyshev Alexander M., Shchegolikhin Alexander N., Shevchenko Vitaliy G., Muradyan Vyacheslav E. // *J. Appl. Polym. Sci.* 2013. V. 127. № 2. P. 904.
23. Nedorezova P.M., Shevchenko V.G., Shchegolikhin A.N., Tsvetkova V.I., Korolev Yu.M. // *Polymer Science A*. 2004. V. 46. № 3. P. 242.
24. Spaleck W., Kuber F., Winter A., Rohrmann J., Bochtman B., Antberg M., Dolle V., Paulus E.F. // *Organometallics*. 1994. V. 13. P. 954.
25. Kissin Yu.V. *Isospecific Polymerization of Olefins*. New York; Berlin; Heidelberg; Tokyo: Springer-Verlag, 1985.
26. Шляпников Ю.А., Кирюшкин С.Г., Марьин А.П. Антиокислительная стабилизация полимеров. М.: Химия, 1988.
27. Дьяконова О.А., Каленов Д.С., Казанцев Ю.Н. // *Журн. радиоэлектроники*. 2016. № 10. С. 1684.
28. Polschikov S., Nedorezova P., Palaznik O., Klyamkina A., Shashkin D., Gorenberg A., Krashennnikov V., Shevchenko V., Arбузов А. // *Polym. Eng. Sci.* 2017. DOI: 10.1002/pen.24644
29. Годовский Ю.К. Теплофизические методы исследования полимеров. М.: Химия, 1982.
30. Polschikov S.V., Nedorezova P.M., Klyamkina A.N., Krashennnikov V.G., Aladyshev A.M., Shchegolikhin A.N., Shevchenko V.G., Sinevich E.A., Monachova T.V., Muradyan V.E. // *Nanotechnol. Russia*. 2013. V. 8. P. 69.
31. Koval'chuk A.A., Shevchenko V.G., Shchegolikhin A.N., Nedorezova P.M., Klyamkina A.N., Aladyshev A.M. // *Macromolecules*. 2008. V. 41. P. 7536.



32. Монахова Т.В., Недорезова П.М., Богаевская Т.А., Цветкова В.И., Шляпников Ю.А. // Высокомолек. соед. 1988. Т. 30. № 11. P. 2415.
33. Alamo R.G., Blanco J.A., Agarwal P.K., Randall J.C. // *Macromolecules*. 2003. V. 36. № 5. P. 1559.
34. Monakhova T.V., Nedorezova P.M., Tsvetkova V.I., Shlyapnikov Y.A. // *Polymer Science B*. 2004. V. 46. № 3–4. P. 113.
35. Monakhova T.V., Nedorezova P.M., Pol'shchikov S.V., Popov A.A., Margolin A.L. // *Russ. J. Phys. Chem.* 2014. V. 8. № 6. P. 874.
36. Pol'shchikov S.V., Nedorezova P.M., Monakhova T.V., Klyamkina A.N., Shchegolikhin A.N., Krashenninikov V.G., Popov A.A., Margolin A.L. // *Polymer Science B*. 2013. V. 55. № 5–6. P. 286.
37. Koval'chuk A.A., Shchegolikhin A.N., Shevchenko V.G., Nedorezova P.M., Klyamkina A.N., Aladyshev A.M. // *Macromolecules*. 2008. V. 41. P. 3149.
38. Баженов С.А., Берлин А.А., Кульков А.А., Ошмян В.Г. Полимерные композиционные материалы. М.: Издательский дом "Интеллект", 2010. С. 153.
39. Bauhofer W., Kovacs J.Z. // *Comp. Sci. Technol.* 2009. V. 69. P. 1486.
40. He Qingliang, Yuan Tingting, Zhang Xi, Yan Xingru, Guo Jiang, Ding Daowei, Khan Mojammel A., Young David P., Khasanov Airat, Luo Zhiping, Liu Jiurong, Shen T.D., Liu Xinyu, Wei Suying, Guo Zhanhu // *J. Phys. Chem. C*. 2014. V. 118. P. 24784.
41. Chien-Lin Huang, Ching-Wen Lou, Chi-Fan Liu, Chen-Hung Huang, Xiao-Min Song, Jia-Horng Lin // *Appl. Sci.* 2015. V. 5. P. 1196.