

УДК 541.64:546.26

## СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПОЛИМЕРИЗАЦИОННО НАПОЛНЕННЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИПРОПИЛЕНА И ОДНОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

© 2021 г. О. М. Палазник<sup>а</sup>, П. М. Недорезова<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> Исследовательский центр 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  
119991 Москва, ул. Косыгина, 4, Россия

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

\*e-mail: polned@mail.ru

Поступила в редакцию 03.09.2020 г.

После доработки 12.11.2020 г.

Принята к публикации 27.11.2020 г.

С использованием каталитической системы  $rac\text{-Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4-PhInd})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$  в среде жидкого пропилена синтезированы композиты на основе полипропилена с одностенными углеродными кислородсодержащими нанотрубками с величиной удельной поверхности 360 и 500 м<sup>2</sup>/г. Определены оптимальные условия полимеризации, обеспечивающие достаточно высокую скорость процесса, и получены композиции с содержанием наполнителя 0.3–13.0 мас. %. Показано, что наличие функциональных групп увеличивает тенденцию к агрегации наполнителя в ходе образования композиций. Изучено влияние типа углеродного нанонаполнителя на термостойкость и устойчивость к термоокислительному разложению, на термо- и электрофизические характеристики композиций. Установлено ингибирующее влияние наполнителя на процессы окисления и разрушения кристаллитов полипропилена.

DOI: 10.31857/S2308113921020091

### ВВЕДЕНИЕ

Большое внимание уделяется созданию полимерных нанокомпозитов с применением функциональных нанонаполнителей и полимерных матриц разного типа, в том числе полиолефинов [1–4]. Модификация полиолефинов путем введения наноразмерных углеродных наполнителей является перспективной для повышения электрофизических характеристик, термостойкости, барьерных характеристик и т.д. Указанные наполнители также позволяют увеличить объемную проводимость полимера на несколько порядков.

Углеродные нанотрубки (УНТ) различных модификаций, размеров, строения имеют уникальные физические, химические и механические свойства. Одностенные углеродные нанотрубки представляют собой скрученный в трубку лист графена, однако электрические свойства графена лишь частично воспроизводятся в них [5]. На эти свойства одностенных углеродных нанотрубок

влияют хиральность (полупроводник/металл), диаметр и структурная упорядоченность. Структура и морфология УНТ, синтезированных различными методами, сильно отличаются. Синтез углеродных трубок методом лазерной абляции и с применением дугового разряда проходит при очень высоких значениях температуры (3000–4000°C). В результате УНТ, полученные данными методами, имеют более высокий уровень графитизации по сравнению с теми, которые были представлены методами химического осаждения из газовой фазы (800–1200°C) [6, 7]. Плотность дефектов, появляющихся в УНТ, влияет на их температурную и электрическую проводимость, механическую прочность [8]. Помимо указанных особенностей УНТ, в ходе синтеза могут возникать и межмолекулярные контакты нанотрубок. Нужные свойства при этом достигаются путем применения трубок разной проводимости, введением дефектов определенного типа для коррек-

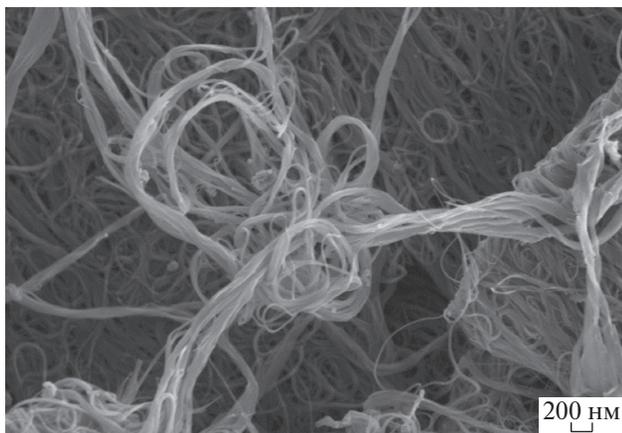


Рис. 1. Одностенные углеродные нанотрубки ОУНТ-1.

ции проводимости УНТ. Таким образом, использование УНТ разного типа в качестве наполнителей полимерных нанокомпозитов позволит производить материалы с различными характеристиками.

Одним из наиболее эффективных путей создания новых полимерных композиций широкого назначения, обладающих комплексом улучшенных физико-механических характеристик, является их получение полимеризацией *in situ* с применением эффективных катализаторов полимеризации олефинов. Этот метод может обеспечить достаточно однородное распределение наполнителя, в том числе нанонаполнителя, в полимерной матрице, что особенно важно при создании материалов со специальными свойствами.

В настоящей работе осуществлен синтез композитов на основе полипропилена и одностенных углеродных нанотрубок полимеризацией *in situ* с применением гомогенного изоспецифического металлоценового катализатора  $rac\text{-Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4-PhInd})_2\text{ZrCl}_2$ , активированного метилалюмоксаном. Исследованы механические свойства, устойчивость к термоокислению, тепло- и электрофизические характеристики материалов.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали одностенные углеродные нанотрубки (ОУНТ) с диаметром  $1.4 \pm 0.1$  нм, длиной более 5 мкм, чистотой более 90 мас. % производства фирмы “OCSiAl” (Россия) – материал “Tuball™” с величиной удельной поверхности  $395 \text{ м}^2/\text{г}$  (ОУНТ-1) и  $545 \text{ м}^2/\text{г}$  (ОУНТ-2). Разработанная технология синтеза ОУНТ является высокопроизводительной и низкокзатратной, что делает целесообразным постановку работ по их применению в качестве модификаторов полимеров. Данный материал содержит ОУНТ как в виде одиночных трубок, так и более крупных пучков-

агрегатов, толщина которых может достигать микроразмеров [9].

На рис. 1 представлена фотография исходных ОУНТ-1.

Для получения одностенных нанотрубок с повышенным содержанием окисленных групп (ОУНТ-3) к исходному ОУНТ-1 добавляли раствор  $\text{HNO}_3$  и обрабатывали ультразвуком при температуре  $70^\circ\text{C}$  в течение 3 ч. Смесь промывали дистиллированной водой и сушили при температуре  $95^\circ\text{C}$ .

Синтез композиционных материалов проводили в массе пропилена по методу, описанному в работах [10, 11]. Используемый металлоценовый катализатор  $rac\text{-Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4-PhInd})_2\text{ZrCl}_2$  характеризуется высокой изоспецифичностью и активностью в процессах полимеризации пропилена, обеспечивает образование изотактического полипропилена с высокой молекулярной массой [12]. Полимеризацию осуществляли в реакторе объемом 0.2 л при температуре  $60^\circ\text{C}$  в режиме полного заполнения реактора мономером при давлении, превышающем насыщающую упругость паров пропилена при температуре опыта. Скорость образования ПП в различные моменты времени устанавливали по количеству пропилена, вводимого дополнительно в ходе процесса для поддержания постоянного давления в реакционном аппарате. Для характеристики активности каталитической системы использовали величину эффективной константы скорости полимеризации:

$$k_{\text{эф}} = w_{\text{пол}} / C_{\text{мон}} C_{\text{Zr}},$$

где  $w_{\text{пол}}$  – скорость полимеризации пропилена в данный момент времени в единице объема реакционной смеси, моль/(л мин);  $C_{\text{мон}}$  – концентрация мономера в жидкой фазе, моль/л;  $C_{\text{Zr}}$  – концентрация металлоцена в единице объема реакционной смеси, моль/л.

Такая методика дает возможность определять количество полимера, образующегося в реакторе в разные моменты времени.

Синтез композиций осуществляли следующим путем: готовили суспензию в толуоле порошка ОУНТ, обрабатывали ее ультразвуком 10 мин, затем добавляли нужное количество метилалюмоксана и продолжали ультразвуковое воздействие еще 10 мин. Рабочая частота УФ-излучателя составляла 35 кГц, потребляемая мощность – 50 Вт. Ранее было показано [11, 13], что методика предварительной УЗ-обработки суспензии в толуоле многостенных углеродных нанотрубок, графеновых наночастиц способствует уменьшению размеров агломератов и их лучшему распределению в полимерной матрице. Метилалюмоксан реагирует с дефектами и кислородсодержащими группами, содержащимися на поверхности наполнителя. Таким образом, полученную суспензию

вводили в реактор, заполненный жидким пропиленом, и подавали катализатор. Взаимодействие металлоцена с метилалюмоксаном приводит к образованию каталитически активных центров на поверхности наполнителя.

Полимеризацию вели до необходимого содержания полимера в композите. При выгрузке из реактора материал представлял собой однородный серый порошок, содержащий частицы углеродного наполнителя, покрытого ПП. Порошок композиционного материала отмывали от остатков компонентов каталитической системы смесью этилового спирта и HCl (раствор 5%), промывали спиртом и сушили до постоянной массы в вакууме при 60°C.

ИК-спектры образцов изотактического полипропилена и композиций в виде пленок толщиной 100 мкм, полученных путем горячего прессования, регистрировали на спектрометре "Vertex 70 FT-IR" фирмы "Bruker". Стереорегулярность ПП (макротактичность) устанавливали по соотношению оптических плотностей полос поглощения при 973 и 998 см<sup>-1</sup>, характеризующему долю пропиленовых звеньев в изотактических последовательностях длиной более 11–13 мономерных единиц [14].

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

Наполнители и композиты исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с использованием "JSM-5300LV" ("Jeol") и методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на электронном микроскопе модели "LEO-912AB". Для анализа методом ПЭМ готовили ультратонкие срезы образцов толщиной около 50 нм, используя микротом с алмазным ножом.

Определение теплофизических характеристик (температура, энтальпия плавления и кристаллизации) нанокompозитов осуществляли с помощью метода дифференциальной сканирующей калориметрии. ДСК-термограммы получали на приборе "DSC-7" фирмы "Netzsch" (Германия) при скорости нагревания/охлаждения 10 град/мин, ошибка измерений составляла 5–8%.

Термогравиметрический анализ образцов проводили на термомикровесах "TG 209 F1 Iris" фирмы "Netzsch" (Германия) в динамических условиях нагревания на воздухе со скоростью 10 град/мин до 600°C.

Термоокисление изучали на образцах изотактического ПП и нанокompозитов в кинетическом режиме при температуре 130°C и давлении кислорода 300 мм рт. ст. Кинетику поглощения кислорода исследовали на высокочувствительной ма-

нометрической установке по методу, описанному в работе [15].

Деформационно-прочностные характеристики нанокompозитов оценивали в режиме квазистатического растяжения на разрывной машине "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 нагружения 50 мм/мин.

Измерение удельного электрического сопротивления  $\rho_v$  композитов осуществляли двухзондовым методом, используя дисковые электроды. Диэлектрические свойства нанокompозитов в диапазоне СВЧ изучали при помощи резонаторной методики. Рабочий диапазон частот составлял 3.2–30 ГГц. Измерения диэлектрических свойств выполняли в диапазоне частот 50–10<sup>6</sup> Гц в ячейке с дисковыми электродами с применением автоматического LCR-измерителя "Fluke PM 6306". Ошибка измерений составляла от 10 до 15%.

Коэффициенты отражения электромагнитных волн в диапазоне частот 3.2–37.5 ГГц определяли на установках, разработанных для исследовательских целей в развитие и с учетом методик по ГОСТ 30381-95, состоящих из панорамных измерителей КСВН, волноводного тракта и рупорной антенны [16]. Пирамидальная форма рупоров обеспечивала согласование волноводного выхода со свободным пространством. Измерения выполняли с экспериментальной погрешностью не более 0.5 дБ.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### *Синтез композитов*

В табл. 1 представлены результаты синтеза композитов на основе полипропилена на металлоценовой каталитической системе при использовании ОУНТ, полученных по первому, второму или третьему способу. Видно, что введение углеродных нанотрубок в реакционную среду при полимеризации на металлоценовой каталитической системе приводит к уменьшению ее активности, однако она сохраняется на достаточно высоком уровне, позволяя в широких пределах варьировать состав композитов. Показано, что введение наполнителя практически не влияет на параметры регулярности полипропиленовой матрицы. Степень макротактичности, характеризующая долю звеньев пропиленов в изотактических последовательностях, составляет как в чистом ПП, так и в полимерной матрице 90–91%.

На рис. 2 показаны кинетические кривые полимеризации пропиленов в массе при 60°C на си-

**Таблица 1.** Полимеризация пропилена на  $rac\text{-Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4-PhInd})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$  в присутствии ОУНТ (жидкий пропилен,  $T = 60^\circ\text{C}$ )

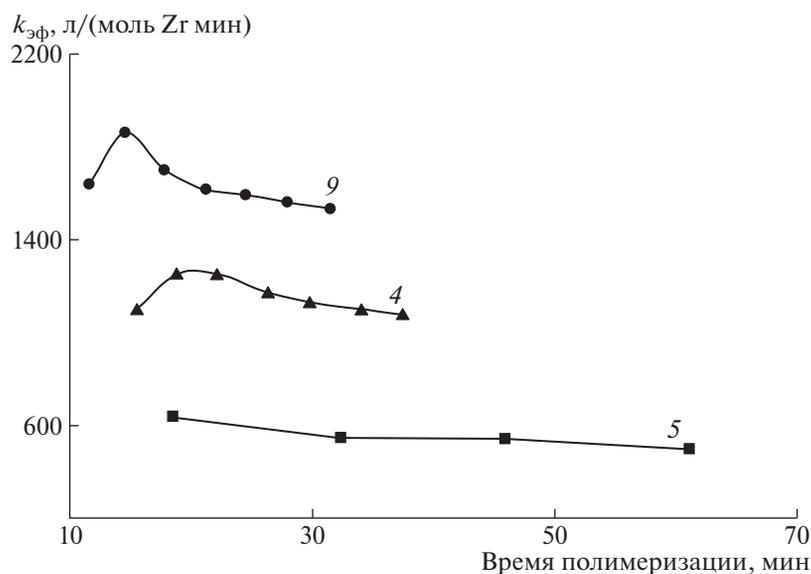
Образец, №	Наполнитель, мг	$Zr \times 10^{-7}$ моль	Al/Zr	Время, мин	Выход, г	Активность, кгПП/(ммоль Zr ч)	Содержание наполнителя, мас. %
1	—	3.8	12400	25	20	125	—
ОУНТ-1							
2	65	4.55	11590	43	5.4	13.1	1.2
3	122	4.96	10800	23	4.8	19.8	2.6
4	114	2.68	13820	18	1.4	13.9	8.0
5	35	2.53	9280	110	0.4	0.7	8.4
ОУНТ-2							
6	38	7.08	8010	10	9.8	67.1	0.4
7	66	6.04	8450	109	1.7	1.2	3.4
8	55	2.1	20380	69	1.2	3.8	4.7
ОУНТ-3							
9	43	3.47	14160	35	6.0	24.0	0.7
10	59	3.59	12540	24	2.1	11.7	2.8
11	112	3.87	12340	16	0.8	6.4	13.4

стеме  $rac\text{-Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4-PhInd})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$  в присутствии ОУНТ-1 и ОУНТ-3. Изменение соотношения алюминийорганического соединения и металлоценового комплекса (ср. образцы 5 и 4, или 7 и 8, табл. 1) заметно влияет на активность каталитической системы.

Уменьшение содержания наполнителя при близких условиях (ср. образцы 6 и 7) приводит к активации системы. Кинетическая кривая поли-

меризации пропилена в присутствии ОУНТ-3 (рис. 2, кривая 9) показывает, что система достаточно активна и стабильна. Полученные данные свидетельствуют о необходимости выбора оптимальных соотношений между содержанием наполнителя, катализатора и сокатализатора.

Синтезированные композиты представляют собой однородные порошки серого цвета, СЭМ-микрофотографии которых представлены на рис. 3.



**Рис. 2.** Зависимость эффективной скорости полимеризации  $k_{эф}$  пропилена от времени на системе  $rac\text{-Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4PhInd})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ . Здесь и на рис. 3—11 номера кривых соответствуют номерам образцов в табл. 1.

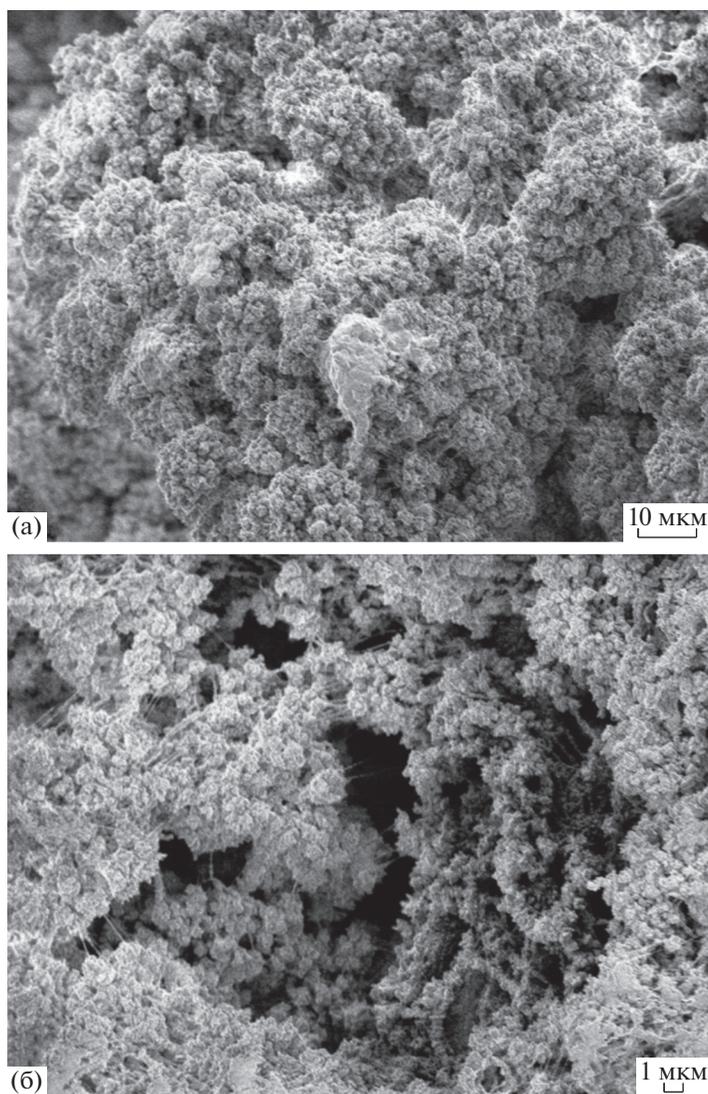


Рис. 3. СЭМ-микрофотографии порошка образцов 2 (а) и 4 (б) при увеличении 1000 и 3000 соответственно.

На рис. 4 продемонстрированы ПЭМ-микрофотографии образцов композита изотактического ПП с ОУНТ-1 с содержанием наполнителя 1.20 и 2.56 мас. %. Как видно, наполнитель достаточно однородно распределен в полимерной матрице. Наряду с небольшими образованиями, состоящими из нескольких нанотрубок, заметны более крупные агрегаты или пучки трубок.

СЭМ-микрофотографии низкотемпературных сколов пленок композитов с ОУНТ-1, ОУНТ-2 и ОУНТ-3 можно видеть на рис. 5. Образец 3 из первой серии на рис. 5а и 5б (увеличение 1000 и 20000), образец 7 из второй серии – рис. 5в (увеличение 5000), образец 10 из третьей серии рис. 5г и 5д (увеличение 1000 и 20000). Можно видеть, что образец второй серии (рис. 5в) представляется более однородным, по сравнению с образцами первой и третьей серии. Отметим, что в получен-

ных пленках частицы наполнителя могут образовывать и достаточно крупные скопления, т.е. возможна агломерация частиц ОУНТ в процессе прессования. На СЭМ-микрофотографиях при большом увеличении (рис. 5б, 5д) продемонстрировано, что одностенные трубки в композитах находятся в виде клубков, нити которых покрыты полимерной матрицей.

Проведено исследование свойств ПП, полученного на поверхности углеродных наполнителей, определены его фазовый состав и степень кристалличности, получены теплофизические характеристики. Методом РСА показано, что при полимеризации в присутствии ОУНТ полипропилен кристаллизуется в форме альфа-модификации, о чем свидетельствует наличие пика при  $2\theta = 18.6$  град.

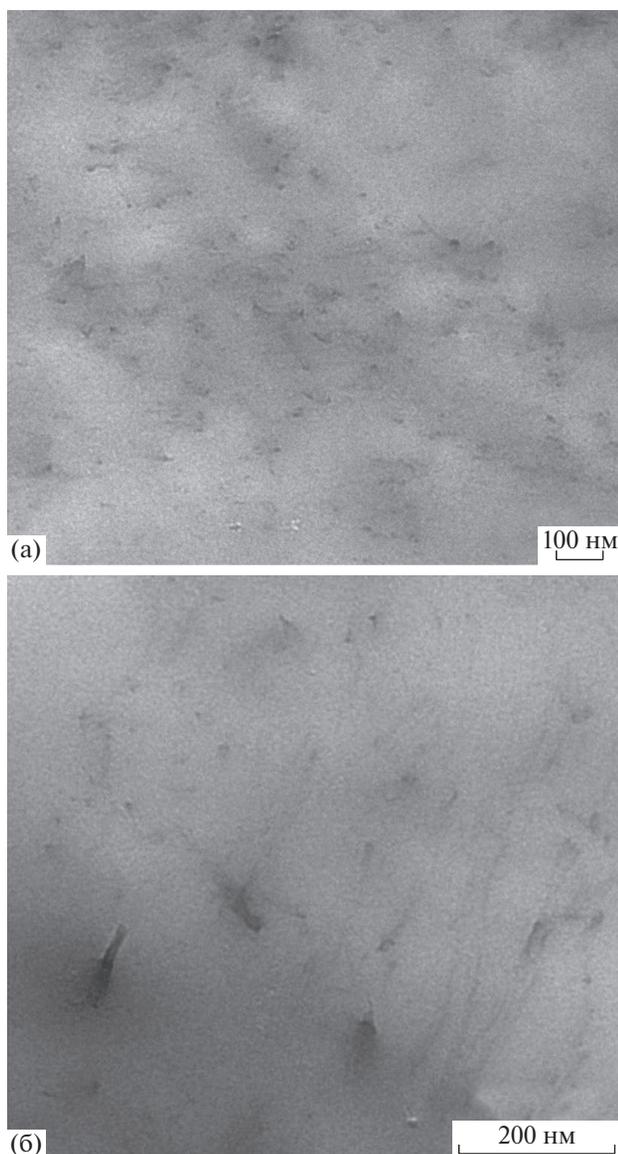


Рис. 4. ПЭМ-микрофотографии образцов 2 (а) и 3 (б).

#### Теплофизические свойства композиций

Наиболее подробно исследовано влияние содержания, типа ОУНТ, добавок кислорода на теплофизические свойства композитов (температура и теплота плавления и кристаллизации) по данным ДСК, которые сведены в табл. 2. Заметно, что полимеры имеют достаточно высокую  $T_{пл}$ . Введение ОУНТ мало влияет на температуру и теплоту плавления и степень кристалличности ПП, но увеличивает  $T_{кр}$  полипропилена на 8–14°C, т.е. ОУНТ оказывают нуклеирующий эффект так же, как и другие углеродные наполнители [17].

#### Термогравиметрический анализ

На рис. 6 можно видеть, что уже при малом содержании ОУНТ при нагревании образцов на

воздухе отмечается рост температуры максимума скорости потери массы, что свидетельствует об увеличении термостабильности композиционных материалов.

Дальнейшее увеличение концентрации наночастиц приводит к обратному эффекту,  $T_{max}$  несколько уменьшается и становится ниже значения, полученного для исходного изотактического ПП (рис. 6а).

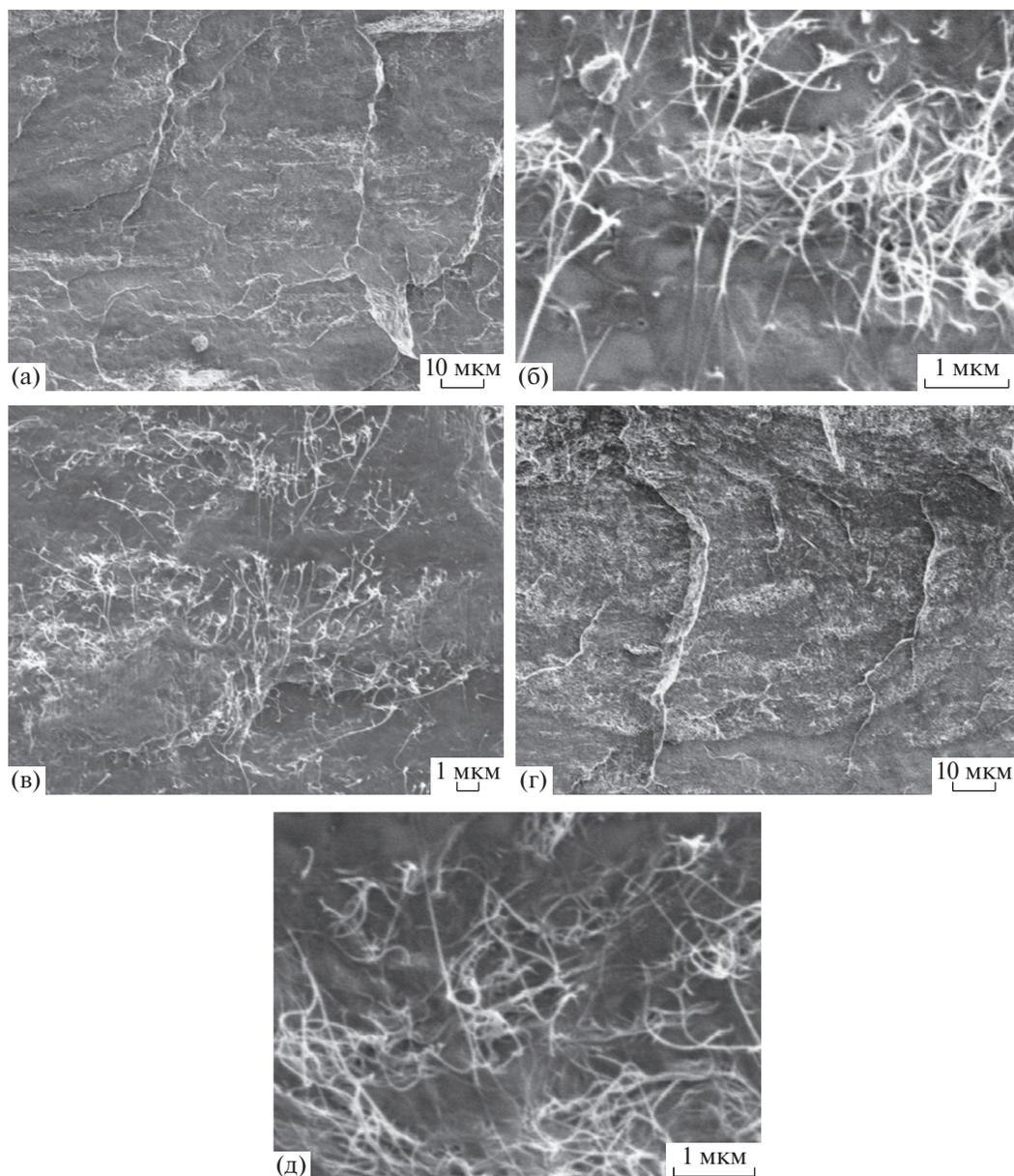
Увеличение термостабильности изотактического ПП при добавлении нанонаполнителей различного типа обычно связывают с барьерными свойствами наполнителя, которые приводят к уменьшению скорости диффузии кислорода и к обрыву радикалов на его поверхности. По мере увеличения содержания наполнителя заметно уменьшается толщина полимерного слоя на поверхности частиц, что влечет существенное увеличение количества кислорода в объеме полимера. Этот процесс начинает превалировать над барьерными свойствами наполнителя, и, как результат, термоокислительное разложение полимера возникает раньше.

При исследовании образцов методом ТГА в атмосфере аргона (рис. 6б) диффузия кислорода не считается лимитирующей стадией процесса, так как радикалы образуются во всем объеме полимера, и их количество практически не зависит от толщины слоя. Барьерные свойства наполнителя — уменьшение скорости диффузии радикалов и обрыв радикалов на поверхности, естественно, проявляются и при термодеструкции. Поэтому при увеличении концентрации наполнителя можно наблюдать увеличение термостабильности композита. Похожие данные были получены ранее и для композитов с другими углеродными нанонаполнителями [11, 18].

#### Термоокислительная деструкция композитов

Известно, что изотактический ПП, получаемый на эффективных металлоценовых катализаторах, характеризуется высокой степенью кристалличности и более однородным распределением стерео- и региоошибок в аморфной и кристаллической фазе по сравнению с ПП, представленным на традиционных катализаторах [19]. Результатом этого является более высокая устойчивость полимера к термоокислительному разложению [20]. Разные формы углерода, например сажа и графит [21, 22], замедляют процесс окисления полимеров в результате обрыва кинетических цепей на поверхности наполнителя.

В настоящей работе проведено исследование устойчивости к термоокислительной деструкции композиций на основе изотактического ПП и ОУНТ по поглощению кислорода при 130°C. На рис. 7 представлены кривые окисления для исходного изотактического ПП и композитов с



**Рис. 5.** СЭМ-микрофотографии низкотемпературных сколов образцов 3 (а, б), 7 (в) и 10 (г, д). Увеличение 1000 (а, г), 5000 (в) и 20000 (б, д).

ОУНТ-1 и ОУНТ-3; данные о периоде индукции и максимальной скорости окисления композитов приведены в табл. 3. Как видно, тип наполнителя влияет на кинетику поглощения кислорода: изменяется как период индукции, так и максимальная скорость окисления. Более устойчивы к окислению образцы композитов с ОУНТ, полученные по первому способу. Период термоокислительной деструкции увеличивается примерно в 3 раза по сравнению с изотактическим ПП, а стационарная скорость окисления падает почти в 3 раза.

Можно полагать, что наноуглеродные частицы, использованные в данной работе, так же как это было показано раньше для графеновых нанопластин, полученных восстановлением оксида

графена, фуллеренов и графита, являются ингибиторами термоокислительного разложения ПП [23–26]. Похожие данные были представлены при исследовании кинетики окисления композитов методами ДСК и ТГА – тоже наблюдается индукционный период, величина которого зависит от типа и концентрации наполнителя. За время периода индукции не происходит ни существенного поглощения кислорода, ни изменения массы образца, ни тепловыделения. Тем не менее в этот период активно протекают и деструкция полимерной цепи, и изменения структуры ПП. Такой вывод можно сделать при изучении термограмм плавления ПП во время окисления.

**Таблица 2.** Температура плавления и кристаллизации, энтальпия плавления  $\Delta H_{пл}$  изотактического ПП и его композитов с ОУНТ

Образец, №	$T_{пл}, ^\circ\text{C}$	$\Delta H_{1пл},$ Дж/гПП	$T_{2пл}, ^\circ\text{C}$	$\Delta H_{2пл},$ Дж/гПП	Кристалличность $K^*$ по данным ДСК, %	$T_{кр}, ^\circ\text{C}$
1	160.3	94	160.2	99	60	124
2	161.7	109	163.0	106	64	131
3	163.1	106	164.9	103	62	133
4	160.1	83	161.1	81	49	134
5	157.7	88	158.7	89	54	134
6	161.8	75	161.6	83	50	129
7	160.1	70	162.0	87	52	134
8	159.6	73	160.9	81	49	134
9	160.4	77	160.1	88	53	126
10	161.4	82	162.7	87	52	132
11	158.5	82	160.1	87	53	1345

Примечание. Здесь и в табл. 3, 4 номера образцов соответствуют образцам, представленным в табл. 1.

\* $K = (\Delta H/H_0) \times 100$ , где  $H_0 = 165$  Дж/г [17].

На рис. 8 приведены термограммы плавления ПП и его композитов с ОУНТ-1 через 1 ч окисления на воздухе при температуре  $140^\circ\text{C}$  (нагревание и охлаждение проводилось в атмосфере аргона). Изменения в кристаллической фазе ПП (рис. 8а) наблюдаются сразу же после начала окисления: меняется форма пика плавления, его энтальпия и температура максимума пика. Некоторое увеличение энтальпии в начальный период обусловлено тем, что проходные цепи находятся в напряженном состоянии и поэтому легко деформируются. Если они достаточно регулярны, то могут достраивать кристалл ПП, что и приводит к увеличению энтальпии. В целом кристаллическая фаза ПП становится менее однородной, на что указывает уширение пика плавления –  $T_{пл}$  через 3 ч окисления становится меньше  $140^\circ\text{C}$ .

Характер поведения при окислении кристаллической фазы чистого ПП отличается от поведения ее в композитах ПП с ОУНТ-1 (рис. 8б, 8в).

**Таблица 3.** Период индукции и скорость термоокисления ( $T = 130^\circ\text{C}$ , давление  $\text{O}_2 - 300$  мм рт. ст.)

Образец, №	Период индукции, мин	Скорость окисления, $w_{окисл} \times 10^4$ моль/(кг с)
1	130	4.6
2	160	3.5
3	245	4.8
4	480	1.3
9	50	3.1
10	40	4.6
11	420	1.8

На кривых плавления композитов наблюдается появление низкотемпературного плеча, причем в бимодальном пике плавления основная доля, в отличие от чистого полимера (рис. 8а), принадлежит высокотемпературной составляющей. Температура плавления за все время окисления изменяется от  $165-166$  до  $153^\circ\text{C}$ . Из чего можно сделать вывод, что окисленный ПП в композитах имеет более совершенную структуру, чем ПП, образующийся в процессе окисления чистого полимера. При окислении пик плавления ПП в композитах, в отличие от пика плавления чистого ПП, становится уже. Это свидетельствует о перестройках в структуре кристаллов полимера, приводящих к их усовершенствованию.

На рис. 9а показана зависимость  $T_{пл}$  от времени окисления, а на рис. 9б представлены данные по изменению относительного содержания кристаллической фазы в чистом ПП и его композитах с ОУНТ-1 при различном содержании последнего. Видно, что температура плавления кристаллов ПП в композитах после окисления в течение часа сначала немного увеличивается, потом уменьшается до некоторого постоянного значения, в отличие от того что наблюдается в чистом полимере.

Так, в процессе окисления содержание кристаллической фазы и в ПП, и в композитах на его основе сначала увеличивается, а потом уменьшается (рис. 9б). Известно, что способность к окислению определяется морфологией полимеров. Процесс окисления полимеров протекает преимущественно в аморфных областях полимера, а разрушение кристаллов происходит как гетерогенный процесс окисления от поверхности в объеме кристалла [26]. В работе [27] показано, что при

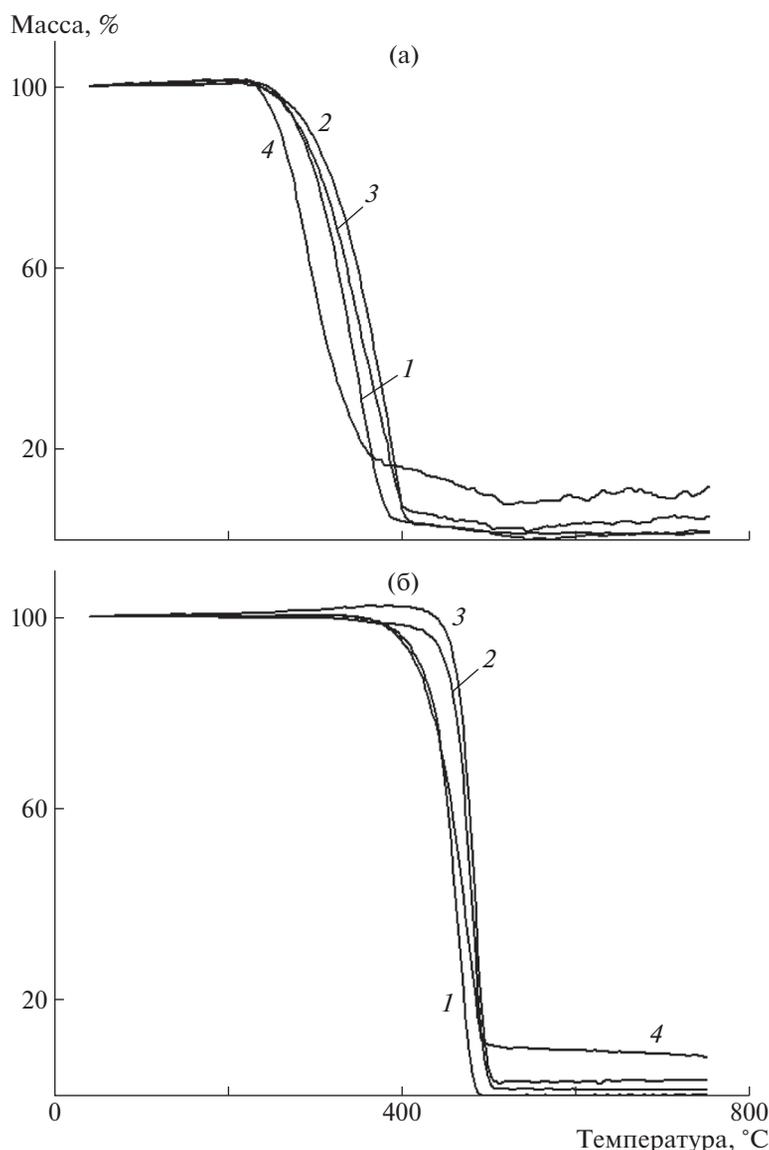


Рис. 6. Кривые ТГА, полученные при нагревании на воздухе (а) и в аргоне (б) для образцов 1–4.

окислении ПП также прослеживается увеличение кристалличности и размеров кристаллитов, при этом окисление происходит в аморфной части. Распад и перестройка проходных макромолекул в аморфных прослойках облегчает складывание цепей в кристаллиты. Увеличение содержания кристаллической фазы на начальной стадии окисления изотактического ПП наблюдали авторы работы [28] при изучении структурных эффектов, происходящих в ПП в процессе его окисления. Авторы объясняли это увеличением плотности аморфной прослойки полимера. Частичное разрушение и аморфизация кристаллов происходит на более глубоких стадиях окисления.

Более высокое содержание кристаллической фазы ПП в композитах в процессе окисления при одинаковых временах контакта с кислородом воздуха (рис. 9) свидетельствует о заметном инги-

бировании этого процесса. Увеличение содержания наполнителя приводит к более высоким значениям кристалличности полимера, т.е. наполнитель ингибирует процесс окисления и разрушения кристаллитов ПП.

Результаты, представленные с помощью метода ДСК, согласуются с данными по окислению композиционных материалов, полученными кинетическим и термогравиметрическим методами.

#### *Механические свойства композитов*

Анализ механических свойств композитов был проведен в режиме квазистатического растяжения. Из зависимостей напряжение–деформация определены основные механические свойства — модуль упругости  $E$ , предел текучести  $\sigma_T$ , удлинение при пределе текучести  $\epsilon_T$ , прочность  $\sigma_p$  и де-

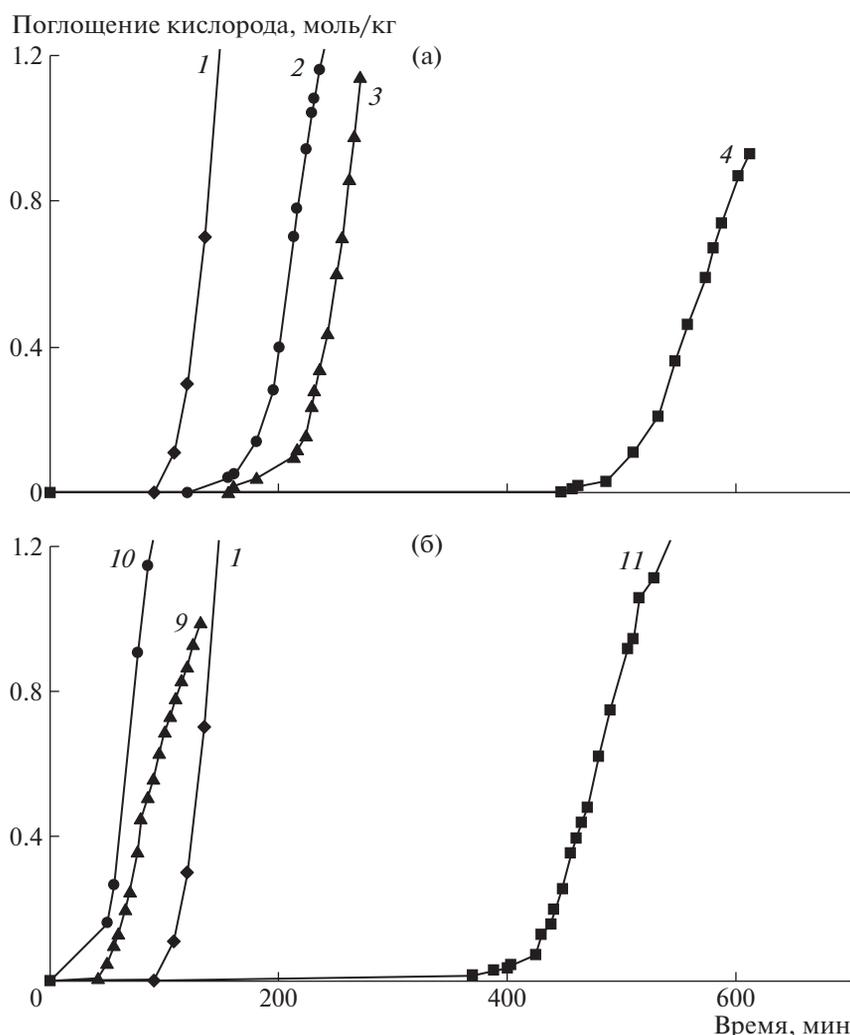


Рис. 7. Кинетические кривые окисления при  $T = 130^{\circ}\text{C}$  и давлении  $\text{O}_2$  300 мм рт. ст. исходного образца изотактического ПП (1) и композитов 2–4 (а) и 9–11 (б).

формация при разрыве  $\epsilon_p$ . В табл. 4 приведены значения этих величин для изотактического ПП и композиций на его основе с ОУНТ различного типа.

Из данных табл. 4 видно, что особенной разницы в поведении композиций с различными ОУНТ не наблюдается. Введение исследованных

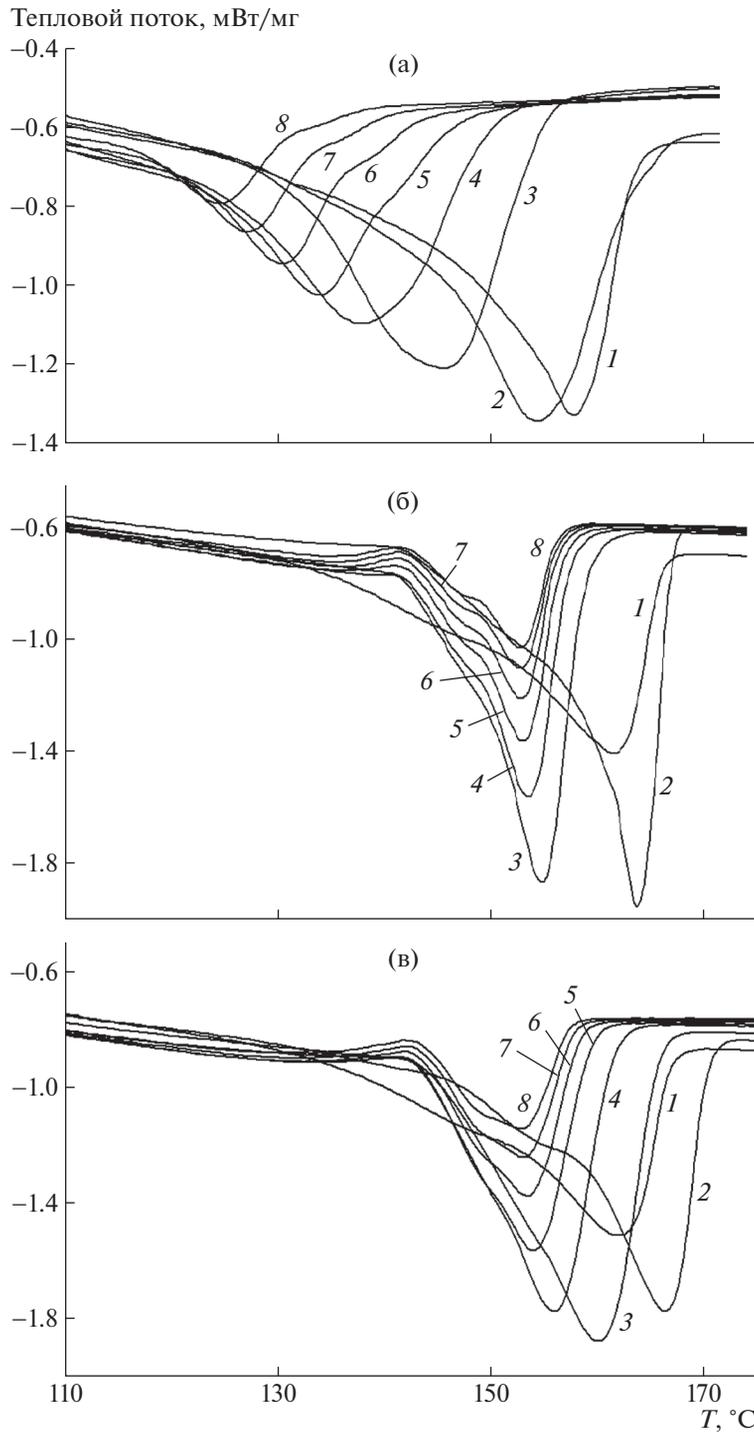
нанонаполнителей способствует небольшому росту модуля упругости. Можно отметить, что механические свойства, полученные для композитов с функционализированными трубками ОУНТ-3, мало отличаются от характеристик, представленных для композитов с ОУНТ-1. Эти данные требуют дальнейшего изучения. Значение предела текучести в зависимости от состава композита практически не меняется или даже немного увеличивается, что свидетельствует о наличии адгезионного взаимодействия полимера и ОУНТ, которое препятствует отслоению матрицы при деформации материала [29, 30]. Введение углеродного нанонаполнителя приводит к значительному понижению предельных деформаций, так же как это наблюдалось и для других углеродных нанонаполнителей [18].

Таблица 4. Механические характеристики при растяжении изотактического ПП и его композитов с ОУНТ

Образец, №	$E$ , МПа	$\sigma_T$ , МПа	$\epsilon_T$ , %	$\sigma_p$ , МПа	$\epsilon_p$ , %
1	1200	35.8	7.3	40.0	540
2	1130	—	—	35.8	8.6
3	1210	—	—	31.2	9.8
6	1150	35.6	6.4	32.5	14.0
7	1330	41.5	7.2	38.2	10.4
9	1090	36.4	7.6	34.4	12.0
10	1150	37.0	6.8	36.5	7.5

*Электрические свойства композитов*

Исследованы электрические свойства композитов на постоянном токе и в переменных полях в



**Рис. 8.** Термограммы плавления изотактического ПП (а) и композитов 3 (б), 4 (в) при окислении в токе воздуха при  $T = 140^\circ\text{C}$ . Нагревание и охлаждение – в атмосфере аргона. Кривые 1 – второе плавление, 2–8 – окисление на воздухе в течение 1 (2), 2 (3), 3 (4), 4 (5), 5 (6), 6 (7) и 7 ч (8).

области низких частот и в СВЧ-области. Были измерены значения электропроводности полученных нанокомпозитов в диапазоне частот  $10^{-2}$ – $10^7$  Гц. Измерения в этой области частот позволяют более точно оценить порог протекания. На рис. 10 приведены зависимости проводимости от частоты для композитов изотактического ПП с ОУНТ

при различных значениях концентрации наполнителей. Независимость проводимости от частоты указывает на то, что перенос зарядов осуществляется по бесконечному кластеру контактирующих частиц наполнителя, т.е. при данной концентрации порог перколяции превышен. Линейная зависимость от частоты свидетельствует о

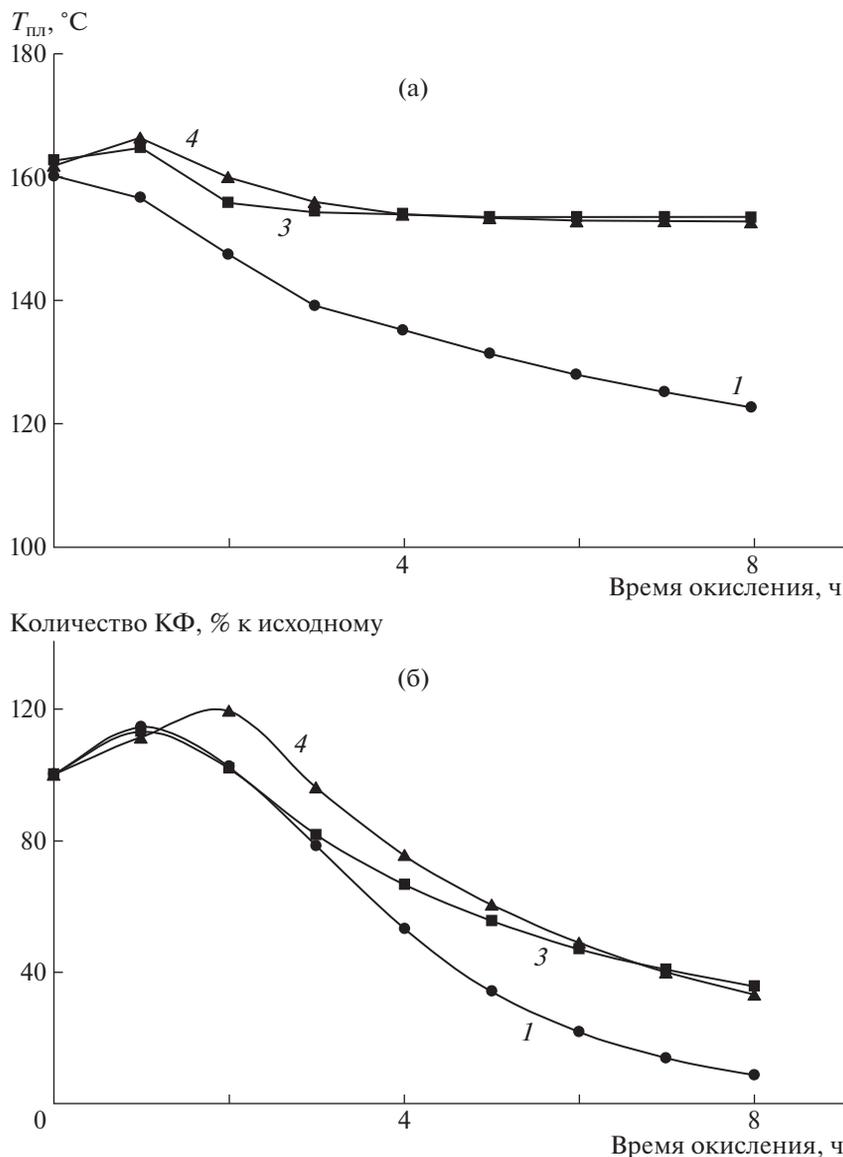


Рис. 9. Изменение  $T_{пл}$  (а) и относительного содержания кристаллической фазы КФ (б) в изотактическом ПП (1) и композитах 3, 4 при окислении образцов на воздухе по данным ДСК при  $T = 140^\circ\text{C}$ .

прыжковой проводимости между изолированными частицами наполнителя, а именно, о концентрации ниже порога перколяции.

На рис. 10 видно, что самые высокие значения проводимости получены для композитов с ОУНТ-1. Композиты с ОУНТ-2 имеют несколько меньшую проводимость при близких значениях концентрации наполнителя. Можно полагать, что разница в удельной поверхности наполнителя принципиальной роли не играет.

Для композитов с ОУНТ-3 величина проводимости ниже при всех значениях концентрации. Пониженную проводимость можно объяснить не различием в распределении частиц, так как пороги не слишком отличаются, а тем, что оксидные группы на поверхности служат ловушками носи-

телей заряда, понижая вероятность перескока между частицами и внутри перколяционных кластеров (заряд больше времени проводит в ловушке) — это и приводит к снижению проводимости. На рис. 11 представлена зависимость электропроводности от концентрации наполнителя для разных типов нанотрубок.

Видно, что порог протекания практически не зависит от типа нанотрубок и составляет 1–2 мас. %. При этом максимальная проводимость (плато на зависимости) при больших значениях концентрации наполнителя все же различается для всех типов нанотрубок. В работе [31] получены композиты ПП с ОУНТ “Tuball™” механическим смешением на двухшнековом смесителе; эти композиты имели очень низкий порог перколяции —

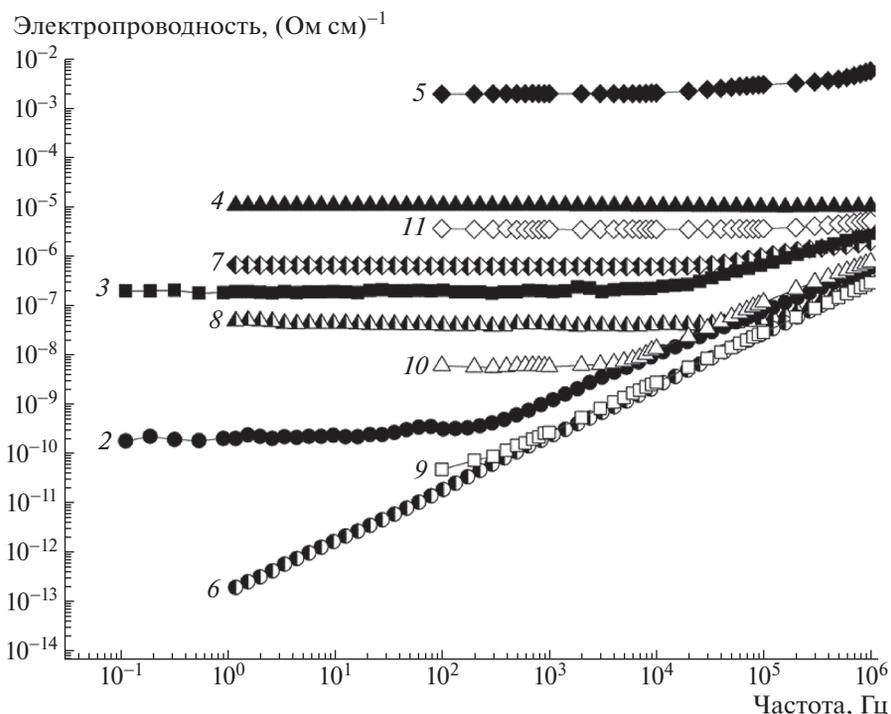


Рис. 10. Зависимость действительной части электропроводности от частоты для композитов 2–11 с различной концентрацией наполнителя.

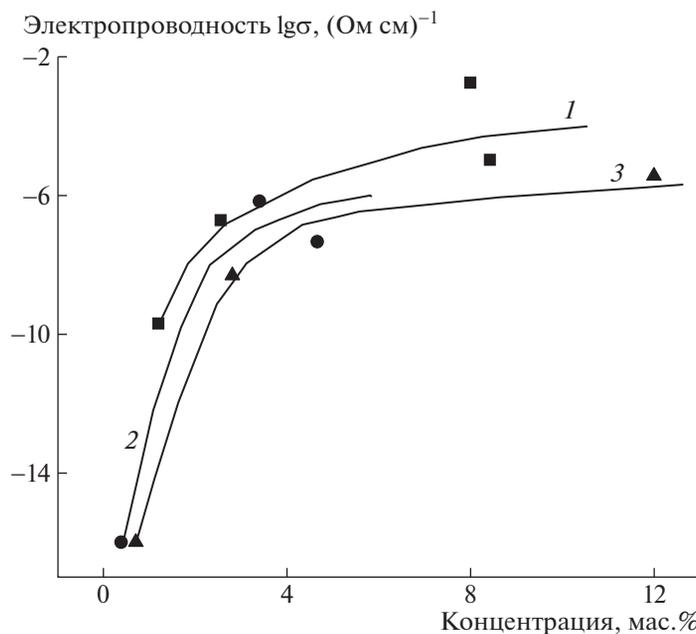


Рис. 11. Зависимость электропроводности от концентрации наполнителя для нанотрубок OУНТ-1 (1), OУНТ-2 (2) и OУНТ-3 (3).

0.1 мас. %. Можно полагать, что использованный в настоящей работе метод *in situ* полимеризации, обеспечивающий рост полимера на частицах, что препятствует их прямому контакту, способствует увеличению порога перколяции. Вместе с тем, полученные в работе значения должны улучшать

другие характеристики композита, например коэффициент поглощения электромагнитных волн.

Для изотактического ПП и его композитов с OУНТ-1 ниже приведены значения коэффициента отражения электромагнитных волн  $K_{отр}$  СВЧ-

диапазона при двух частотах для образцов, расположенных на металлической подложке:

Образец	1	2	3
$K_{отр}$ (%) при частоте волн 30/35 ГГц	-/95	69/57	48/46

Учитывая, что толщина пленок композитов составляла 200–300 мкм, можно свидетельствовать о хороших электродинамических свойствах полученных композитов.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом *in situ* полимеризации были получены композиционные материалы на основе полипропилена и одностенных углеродных нанотрубок с различной величиной удельной поверхности и функциональности. Композиты характеризуются повышенной термостойкостью и устойчивостью к термоокислительному разложению. Показано, что окисленный полипропилен в композитах имеет более совершенную структуру, чем тот, который образуется при окислении чистого полимера. Композиты с одностенными нанотрубками имеют порог перколяции 1–2 мас. % и обладают низкими значениями коэффициента отражения электромагнитных волн СВЧ-диапазона.

Полученные полимерные композиты можно применять в качестве антистатических материалов, экранов и фильтров электромагнитного излучения соответствующего диапазона [32, 33].

Авторы выражают благодарность А.Я. Горенбергу за анализ образцов методом СЭМ и Т.М. Мединцевой за механические испытания композитов.

Работа выполнена в рамках Госзадания № 0082-2019-0004.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Hu Kesong, Kulkarni Dhaval D., Choi Ikjun, Tsukruk Vladimir V.* // *Progr. Polym. Sci.* 2014. V. 39. P. 1934.
2. *Du J., Cheng H.M.* // *Macromol. Chem. Phys.* 2012. V. 213. P. 1060.
3. *Eitan L.S.* Dekker Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology. New York: Schadler Rensselaer Polytechnic Institute, 2017.
4. *Polymer–Carbon Nanotube Composites Preparation, Properties and Applications / Eds by Tony McNally, Petra Potschke.* Cambridge: Woodhead Publishing Limited, 2011.
5. *Alwarappan S., Kumar A.* Graphene-Based Materials: Science and Technology. Boca Raton: CRC Press, 2013.
6. *Ghorannevis Z., Kato T., Kaneko T., Hatakeyama R.* // *Jpn. J. Appl. Phys.* 2010. V. 49. P. 02BA01.
7. *Nozaki T., Okazaki K.* // *Plasma Proc. Polym.* 2008. V. 5. № 4. P. 300.
8. *Глухова О.Е., Сеницын Н.И., Торгашов Г.В., Терентьев О.А., Буянова З.И.* // Электромагнитные волны и электронные системы. 2007. Т. 12. № 10. С. 57.
9. *Крестинин А.В., Дремова Н.Н., Кнерельман Е.И., Блинова Л.Н., Жигалина В.Г., Киселев Н.А.* // *Росс. нанотехнологии.* 2015. Т. 10. № 7–8. С. 26.
10. *Nedorezova P.M., Shevchenko V.G., Shchegolikhin A.N., Tsvetkova V.I., Korolev Yu.M.* // *Polymer Science A.* 2004. V. 46. № 3. P. 242.
11. *Polschikov S.V., Nedorezova P.M., Klyamkina A.N., Kovalchuk A.A., Aladyshev A.M., Shchegolikhin A.N., Shevchenko V.G., Muradyan V.E.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 2013. V. 127. P. 904.
12. *Spaleck W., Kuber F., Winter A., Rohrmann J., Bochmann B., Antberg M., Dolle V., Paulus E.F.* // *Organometallics.* 1994. V. 13. P. 954.
13. *Kaminsky W., Andreas Funck A.* // *Macromol. Symp.* 2007. V. 260. P. 1.
14. *Kissin Yu.V.* Isospecific Polymerization of Olefins. New York; Berlin; Heidelberg; Tokyo: Springer-Verlag, 1985.
15. *Шляпников Ю.А., Кирюшкин С.Г., Марьин А.П.* Антиокислительная стабилизация полимеров. М.: Химия, 1988.
16. *Дьяконова О.А., Каленов Д.С., Казанцев Ю.Н.* // *Журн. радиоэлектроники.* 2016. № 10. С. 1684.
17. *Годовский Ю.К.* Теплофизические методы исследования полимеров. М.: Химия, 1982.
18. *Polschikov S., Nedorezova P., Palaznik O., Klyamkina A., Shashkin D., Gorenberg A., Krasheninnikov V., Shevchenko V., Arbutov A.* // *Polym. Eng. Sci.* 2018. V. 58. № 9. P. 1461.
19. *Alamo R.G., Blanco J.A., Agarwal P.K., Randall J.C.* // *Macromolecules.* 2003. V. 36. № 5. P. 1559.
20. *Monakhova T.V., Nedorezova P.M., Tsvetkova V.I., Shlyapnikov Y.A.* // *Polymer Science B.* 2004. V. 46. № 3–4. P. 113.
21. *Капачаускене Я.П., Юревичене Р.П., Шляпников Ю.А.* // *Кинетика и катализ.* 1967. Т. 8. № 1. С. 212.
22. *Монахова Т.В., Недорезова П.М., Богаевская Т.А., Цветкова В.И., Шляпников Ю.А.* // *Высокомолек. соед. А.* 1988. Т. 30. С. 2415.
23. *Margolin A.L., Monakhova T.V., Nedorezova P.M., Klyamkina A.N., Polschikov S.V.* // *Polym. Degrad. Stab.* 2018. V. 156. P. 59.
24. *Polschikov S.V., Nedorezova P.M., Monakhova T.V., Klyamkina A.N., Shchegolikhin A.N., Krasheninnikov V.G., Muradyan V.E., Popov A.A., Margolin A.L.* // *Polymer Science B.* 2013. V. 55. № 5. P. 286.
25. *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.
26. *Monakhova T.V., Nedorezova P.M., Pol'shchikov S.V., Popov A.A., Margolin A.L.* // *Russ. J. Phys. Chem.* 2014. V. 8. P. 874.
27. *Эмануэль Н.М., Бучаченко А.Л.* Химическая физика молекулярного разрушения и стабилизации полимеров. М.: Наука, 1988.
28. *Мартьянов М.А., Валегжанина К.А.* // *Высокомолек. соед. А.* 1966. Т. 8. № 3. С. 376.
29. *Shibryaeva L.S., Shatalova O.V., Krivandin A.V., Petrov O.B., Korzh N.N., Popov A.A.* // *Polymer Science A.* 2003. V. 45. № 3. P. 244.
30. *Zhuk A.V., Knunyants N.N., Oshmyan V.G., Topolkar-aev V.A., Berlin A.A.* // *J. Mater. Sci.* 1993. V. 28. № 17. P. 4995.
31. *Krause B., Potschke P., Ilin E., Predtechenskiy M.* // *Polymer.* 2016. V. 98. P. 45.
32. *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.
33. *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.