

УДК

**ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИЙ
ПОЛИПРОПИЛЕНА С БИНАРНЫМИ УГЛЕРОДНЫМИ
НАНОПОЛНИТЕЛЯМИ**

© 2024 г. О. М. Палазник¹, П. М. Недорезова^{1,*}, В. Г. Шевченко²,
В. Г. Крашенинников¹, А. Н. Клямкина¹, Т. В. Монахова³,
А. А. Гулин¹, А. А. Арбузов⁴

¹*Федеральный Исследовательский центр химической физики
им. Н.Н. Семенова Российской академии наук*

119991 Москва, ул. Косыгина, 4

²*Институт синтетических полимерных материалов
им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук*

117393 Москва, Профсоюзная ул., 70

³*Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля
Российской академии наук*

117997 Москва, ул. Косыгина, 4

⁴*Институт проблем химической физики
Российской академии наук*

142432 Черноголовка, Московская обл., просп. ак. Семенова, 1

**e-mail: polned@mail.ru*

Поступила в редакцию 22.11.2023 г.

После доработки 05.12.2023 г.

Принята к печати 19.12.2023 г.

Синтезированы композиты на основе полипропилена и бинарных углеродных нанонаполнителей (графеновые частицы и одностенные углеродные нанотрубки) полимеризацией *in situ* с использованием гомогенного изоспецифического металлоценового катализатора *rac*-Me₂Si(2-Me-4-PhInd)₂ZrCl₂, активированного метилалюмоксаном. Применение бинарных углеродных нанонаполнителей повышает термостабильность, устойчивость к термоокислительному разложению, воздействует на коэффициент отражения и другие электрофизические характеристики синтезированных материалов. Показано, что при использовании бинарных нанонаполнителей возможен синергизм их влияния на термоокисление полипропилена. Введение в графеновые нанопластины даже малого количества одностенных углеродных нанотрубок заметно уменьшает коэффициент отражения полученных композиционных материалов.

ВВЕДЕНИЕ

Введение наночастиц в полимерную матрицу усиливает свойства полиолефинов даже при очень малых добавках наполнителя. Полимерные нанокомпозиты характеризуются улучшенными функциональными свойствами: механической прочностью, термостойкостью, барьерными характеристиками и т.д. [1, 2]. Перспективными наполнителями для полимерных композитов являются углеродные наночастицы – углеродные нанотрубки (УНТ), графеновые нанопластины, углеродные нановолокна. Благодаря уникальным физическим свойствам, таким как высокая электропроводность, химическая стабильность и высокая удельная площадь поверхности, углеродные наночастицы дают возможность получать многофункциональные композиционные материалы с улучшенными характеристиками [3–5].

Особый интерес вызывают выступающие в качестве наполнителей полимеров гибридные материалы, полученные при сочетании различных углеродных наночастиц, например, графеновых нанопластин и углеродных нанотрубок. Улучшение свойств полимерных композиций с наполнителями на основе графеновых нанопластин и УНТ может быть связано не только с возможностью дальнейшей эксфолиации пластин, но также

с взаимодействием гибридных углеродных наночастиц между собой и полимерной матрицей с образованием трехмерной сетки [6, 7]. Такие наполнители лучше распределяются в полимерной матрице и способствуют появлению синергии ряда свойств композитов [8–11]. В работе [12] предложены модели для оценки электро- и теплофизических свойств композитов, которые подтверждают синергетический эффект для гибридных наполнителей и согласуются с экспериментальными данными. Показано [13], что при использовании смеси восстановленного оксида графита и одностенных УНТ в композитах с тетрафторэтиленом получен наименьший коэффициент пропускания СВЧ-волн.

Для эффективного применения углеродных наночастиц как электропроводящих добавок к полимерам, при котором образуется сеть контактирующих друг с другом частиц и не происходит ухудшения механических свойств, необходимо достижение качественного распределения наполнителя в полимерной матрице, а также хорошее взаимодействие между наполнителем и полимером.

Одним из эффективных путей создания полимерных композиций широкого назначения, обладающих комплексом улучшенных характеристик, является полимеризация *in situ*

с использованием эффективных катализаторов олефинов. Этот метод позволяет получать материалы с достаточно равномерным распределением наполнителей в широком диапазоне составов даже при использовании высокомолекулярных матриц и представляется весьма прогрессивным для композиций на основе полиолефинов [14–16].

В работе [17] было проведено исследование свойств композиций ПП с бинарными углеродными наполнителями на основе графеновых нанопластин и УНТ различного типа – многостенных и одностенных, и показана перспективность применения гибридного наполнителя с одностенными углеродными нанотрубками (**ОУНТ**).

В настоящей работе поставлена задача изучить влияние соотношения графеновых нанопластин и одностенных УНТ различного типа на комплекс свойств композиций на основе ПП. С этой целью осуществлен синтез композитов на основе полипропилена и бинарных наполнителей (графеновые частицы совместно с одностенными УНТ с разным соотношением) полимеризацией *in situ* с использованием гомогенного изоспецифического металлоценового катализатора *rac*-Me₂Si(2-Me-4-PhInd)₂ZrCl₂, активированного метилалюмоксаном. Также исследована устойчивость к термоокислению, рассмотрены тепло-

и электрофизические характеристики полученных полимерных материалов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Оксид графита получали по модифицированному методу Хаммерса путем окисления под действием KMnO_4 в концентрированной H_2SO_4 [18, 19].

Одностенные углеродные нанотрубки фирмы “OCSiAl” (Россия) имели диаметр 1.4 ± 0.1 нм, длину более 5 мкм, чистоту более 90 мас.%, величину удельной поверхности $395 \text{ м}^2/\text{г}$. Данный материал содержал ОУНТ как в виде одиночных трубок, так и более крупных агрегатов, толщина которых может достигать микроразмеров [20].

Для получения окисленных ОУНТ 1 г добавляли в смесь 210 мл дистиллированной воды и 140 мл HNO_3 , после чего обрабатывали ультразвуком при температуре 70°C в течение 3 ч. Далее смесь промывали дистиллированной водой и сушили при температуре 95°C .

Образцы бинарных углеродных нанонаполнителей синтезировали путем термического восстановления оксида графита (ТРОГ) в присутствии ОУНТ. Для создания соотношения ТРОГ : ОУНТ = 9 или 4 брали 12.6 или 25.2 мг исходных или окисленных

ОУНТ и обрабатывали ультразвуком при комнатной температуре в 80 мл дистиллированной воды, затем добавляли 10 г водной суспензии оксида графита. Смесь сушили при 95 °С и прогревали при 900 °С в течение 3 ч.

Удельная поверхность бинарных наполнителей ТРОГ : ОУНТ = 4 и 9 составляла 670 и 950 м²/г, ТРОГ : окисленные ОУНТ = 4 и 9 составляла 870 и 560 м²/г соответственно. СЭМ-микрофотографии некоторых исходных гибридных наполнителей представлены на рис. 1.

Рис. 1

Синтез композиционных материалов осуществляли в массе пропилена по методу, описанному в работах [14, 21]. Используемый металлоценовый катализатор *rac*-Me₂Si(2-Me-4-PhInd)₂ZrCl₂ в сочетании с метилалюмоксаном (МАО) характеризуется высокой изоспецифичностью и активностью в процессах полимеризации пропилена и обеспечивает получение изотактического полипропилена с высокой молекулярной массой [22, 23].

Полимеризацию пропилена проводили при температуре 60 °С и давлении ~2.5 МПа в стальном реакторе объемом 200 см³, снабженным высокоскоростной мешалкой (3000 об/мин). Синтез нанокомпозитов вели следующим образом: готовили суспензию порошка бинарных смесей ТРОГ с ОУНТ в толуоле, обрабатывали ее

ультразвуком 10 мин, добавляли нужное количество МАО и продолжали ультразвуковое воздействие еще 10 мин. Мощность УЗ-излучателя составляла 35 Вт. Ранее было показано [14], что методика предварительной ультразвуковой обработки суспензии графеновых нанопластин в толуоле приводит к уменьшению размеров агломератов и к лучшему распределению наночастиц в полимерной матрице. Полученную суспензию вводили в реактор, заполненный жидким пропиленом, и подавали раствор металлоцена. После окончания полимеризации порошок композиционного материала выгружали из реактора и отмывали от остатков компонентов каталитической системы 5%-ной смесью этилового спирта и HCl, затем сушили до постоянной массы в вакууме при 60 °С.

ИК-спектры образцов ПП и композиций в виде пленок толщиной 100 мкм, полученных путем горячего прессования, регистрировали на спектрометре “Vertex 70 FT-IR” фирмы “Bruker”. Стереорегулярность ПП (макротактичность) определяли по соотношению оптической плотности полос поглощения при 973 и 998 см⁻¹ (D_{998}/D_{973}), характеризующему долю пропиленовых звеньев в изотактических последовательностях длиной более 11–13 мономерных единиц [24].

Наполнители и композиты исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (**СЭМ**) с использованием “JSM-5300LV” (“JEOL”).

Теплофизические характеристики (температура, энтальпия плавления и кристаллизации) нанокомпозитов устанавливали методом ДСК с помощью прибора “DSC-7” (“Perkin–Elmer”) при скорости нагревания/охлаждения 10 град/мин. Кристалличность K (%) определяли согласно работе [25] по формуле $K = (\Delta H / \Delta H_0) \times 100$. Энтальпию плавления ПП со степенью кристалличности 100% (ΔH_0) принимали равной 165 ± 18 Дж/г.

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

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

Измерение удельного электрического сопротивления ρ_v композитов проводили двухзондовым методом, используя дисковые

электроды. Диэлектрические свойства нанокомпозитов (диэлектрическая проницаемость, потери и проводимость) исследовали в диапазоне частот 10^{-2} – 10^6 Гц с помощью импеданс-анализатора “Novocontrol Alpha-A” и диэлектрической ячейки “ZGS 13 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 в развитие и с учетом методик по ГОСТ 30381-95, состоящих из панорамных измерителей КСВН, волноводного тракта и рупорной антенны [27]. Рупоры имели пирамидальную форму, обеспечивающую согласование волноводного выхода со свободным пространством. Размеры измеряемого образца устанавливали 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 х 20 см. Толщина образцов составляла 200–300 мкм.

ГОСТ дать
только
в русск.
версии
ж-ла!

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Табл. 1

В табл. 1 представлены результаты по синтезу композиций на основе полипропилена и бинарных углеродных наполнителей (графеновых нанопластин и ОУНТ) в среде жидкого пропилена. Видно, что введение углеродных нанонаполнителей в реакционную среду при полимеризации на металлоценовой каталитической системе приводит к уменьшению ее активности. Тем не менее, значение активности сохраняется достаточно высоким, что позволяет в широких пределах варьировать состав получаемых композитов. Наибольшее значение активности наблюдается при соотношениях металлоцена к наполнителю $\sim (1.0-1.1) \times 10^{-8}$ моль Zr/мг, увеличение или уменьшение содержания металлоцена на поверхности наполнителя приводит к уменьшению активности каталитической системы. ПП в композициях характеризуется достаточно высокой стереорегулярностью, величина макротаكتичности составляет 0.89–0.9, что близко к значению для ненаполненного полимера.

Рис. 2

На рис. 2 представлены кинетические кривые полимеризации пропилена в массе при 60 °С на системе *rac*-Me₂Si(2-Me-4-PhInd)₂ZrCl₂–MAO в присутствии гибридных нанонаполнителей. Видно, что активность каталитической системы в первые 10–25 мин немного увеличивается (в 1.25–1.50 раза), а потом почти

не изменяется. В присутствии окисленных ОУНТ активность каталитической системы немного меньше, чем в присутствии неокисленных трубок.

Рис. 3

Были получены порошки композитов однородного серого цвета. СЭМ-микрофотографии порошков показаны на рис. 3. Видно, что полимер растёт на поверхности частиц наполнителя, представляет кустообразную структуру, что типично для роста металлоценового полимера на поверхности [20].

Рис. 4

На рис. 4 продемонстрированы СЭМ-микрофотографии низкотемпературных сколов пленок композитов ПП с бинарными наполнителями. Можно увидеть достаточно однородное распределение частиц и агрегатов наполнителей в полимерной матрице.

Теплофизические свойства композиций

Табл. 2

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

Данные ДСК указывают, что полимеры имеют достаточно высокую $T_{пл} = 160\text{--}163\text{ }^{\circ}\text{C}$. Введение наполнителей способствует

некоторому уменьшению энтальпии плавления и, соответственно, кристалличности полимера, синтезированного на поверхности наполнителей. Уменьшение энтальпии может быть вызвано ростом дефектности кристаллической структуры ПП, синтезируемого на углеродных наночастицах. Введение наполнителей, использованных в настоящей работе, так же как было показано ранее для других углеродных нанонаполнителей (графеновых нанопластин, наноразмерного графита, многостенных УНТ), приводит к увеличению температуры кристаллизации ПП на 7–14 °С, т.е. все исследованные углеродные нанонаполнители оказывают нуклеирующий эффект [28, 29].

Рис. 5

В присутствии бинарных нанонаполнителей прослеживается уширение не только пика плавления, но и пика кристаллизации, особенно заметное при низком содержании наполнителей (рис. 5). Как видно, чистый ПП имеет узкий пик кристаллизации. Достаточно узкий пик кристаллизации и у композита с высоким содержанием наполнителя (рис. 5, кривая 4). Композиты с низким содержанием наполнителей (0.23 и 0.39 мас.%) обладают широкими пиками кристаллизации, указывающими на неоднородность полимера, характеризующегося набором кристаллитов ПП различного размера.

Термогравиметрический анализ

Табл. 3

В табл. 3 изложены данные по температуре максимальной скорости потери массы T_{max} исследованных композиционных материалов, полученные при измерении на воздухе и в аргоне.

Уже при малом содержании наполнителей отмечается рост температуры максимума скорости потери массы, особенно заметный при измерении на воздухе (25–86 °С). При проведении анализа в инертной атмосфере увеличение T_{max} заметно меньше, максимально наблюдаемая величина составляет ~19 °С.

Все это свидетельствуют об увеличении термо- и термоокислительной стабильности ПП в присутствии использованных углеродных нанонаполнителей. Увеличение стабильности, вероятно, связано с замедлением термоокислительного разложения полимера вследствие уменьшения скорости диффузии кислорода в присутствии углеродных нанонаполнителей и с обрывом радикалов на их поверхности.

Термоокислительная деструкция композитов

Ранее было показано, что разные формы углерода, например сажа и графит, замедляют процесс окисления полимеров в результате обрыва кинетических цепей на поверхности наполнителя.

Изотактический ПП, синтезируемый на эффективных металлоценовых катализаторах, характеризуется высокой степенью кристалличности и более однородным распределением стерео- и региоошибок в аморфной и кристаллической фазе по сравнению с ПП, полученным на традиционных гетерогенных титан-магниевых катализаторах [30]. Результатом этого является более высокая устойчивость такого полимера к термоокислительному разложению [31]. Интересно было исследовать на устойчивость к термоокислению металлоценового ПП с углеродными наночастицами, использованными в настоящей работе.

Рис. 6

На рис. 6 показаны кривые окисления исходного изотактического ПП и его композитов с ТРОГ и ОУНТ.

Табл. 4

В табл. 4 представлены данные о периоде индукции и максимальной скорости окисления композитов, полученные из кривых окисления.

Как видно на рис. 6 и в табл. 4, тип и содержание наполнителя влияет на кинетику поглощения кислорода: меняется как период индукции, так и максимальная скорость окисления. Так, более устойчивы к окислению оказались образцы композитов с содержанием наполнителей 1.1 мас.% и выше. При содержании наполнителя 1.1 мас.% индукционный период термоокислительной

деструкции увеличивается почти в 2 раза по сравнению с чистым ПП, скорость окисления падает в 1.5–2.0 раза.

При содержании наполнителей меньше 1 мас.% индукционный период окисления меньше, чем у чистого металлоценового ПП. Это может быть связано с тем, что в ходе синтеза образуется широкий набор кристаллитов разного размера. Данное обстоятельство влияет на процесс ингибирования и приводит к уменьшению индукционного периода окисления.

В табл. 4 приведены также данные о периоде окисления и скорости термоокислительной деструкции для композитов на основе ПП и графеновых нанопластин или одностенных УНТ при содержании наполнителей 3.30 и 2.56 мас.% соответственно, согласно данным работ [16, 32]. Так, для бинарного наполнителя с содержанием 3.4 мас.% значение периода окисления значительно больше, а скорости окисления меньше по сравнению с результатами для композитов ПП : ТРОГ и ПП : ОУНТ. На основании полученных данных можно полагать, что при использовании бинарных нанонаполнителей на основе ТРОГ и ОУНТ возможен синергизм их влияния на термоокисление ПП.

Таким образом, бинарные наноуглеродные частицы на основе графеновых нанопластин и одностенных УНТ не только являются

ингибиторами термоокислительного разложения ПП, также как это было показано раньше для графеновых нанопластин, фуллеренов, графита (в том числе наноразмерного) и одностенных УНТ [32–35], но и способны усиливать процесс ингибирования.

Электрофизические 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 нанокомпозитов от частоты.

С использованием импеданс-анализатора “Novocontrol Alpha-A” в диапазоне частот 10^{-2} – 10^6 Гц измерены электропроводность и диэлектрическая проницаемость полученных нанокомпозитов. Измерения в этой области частот позволяют более точно определять связность частиц наполнителя в полимерной матрице, т.е. оценивать порог протекания.

Полная частотная зависимость проводимости имеет две компоненты: постоянную (DC) и переменную (AC). Горизонтальный участок на кривой (DC-проводимость) 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 (АС-проводимость) свидетельствует о прыжковой проводимости между изолированными частицами наполнителя, а именно, о концентрации ниже порога перколяции. 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.

Рис. 7

На рис. 7 приведена зависимость проводимости от частоты для композитов изотактический ПП : ТРОГ + ОУНТ при разной концентрации наполнителя.

Порог перколяции для композитов на основе бинарных нанонаполнителей приблизительно соответствует значениям, полученным для композитов с ОУНТ (~1.1–1.2 мас.%), и ниже, чем для композитов с ТРОГ. Как видно, концентрация наполнителя 3.42 мас.% лежит выше порога протекания, и при всех частотах проводимость не зависит от частоты. Зависимость диэлектрической проницаемости от частоты показана на рис. 8. Видно, что

Рис. 8

с увеличением концентрации наполнителя также возрастает и значение диэлектрической проницаемости.

Для изотактического ПП, композитов изотактический ПП : ТРОГ и изотактический ПП : ТРОГ+ОУНТ определены величины коэффициента отражения электромагнитных волн СВЧ-диапазона при разных частотах для образцов, расположенных на металлической подложке (табл. 5).

Табл. 5

Общая тенденция складывается из того, что коэффициент отражения уменьшается (растет поглощение в образце) с ростом концентрации наполнителя. Несмотря на малую толщину пленок (200 мкм), коэффициент отражения достигает значения –5 дБ (31%).

Рис. 9

На рис. 9 представлены значения коэффициента отражения в зависимости от типа и концентрации наполнителей при частоте 35 ГГц.

Анализ полученных данных и результатов работ [17, 32] по композитам с графеновыми нанопластинами и ОУНТ позволяет сделать ряд заключений. Образцы с ОУНТ обладают меньшим коэффициентом отражения, чем образцы с ТРОГ. Введение в ТРОГ даже малого количества ОУНТ заметно понижают коэффициент отражения, который становится близким к значениям с ОУНТ. Композиты с окисленными нанотрубками имеют более высокое

значение коэффициента отражения по сравнению с композитами с неокисленными нанотрубками. При использовании значительного количества как исходных ОУНТ, так и окисленных ОУНТ (соотношение 4 : 1) получены образцы с близкими значениями коэффициента отражения, но большими значениями, чем при использовании малого количества ОУНТ с соотношением ТРОГ : ОУНТ = 9 : 1.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полимеризацией *in situ* с использованием гомогенного изоспецифического металлоценового катализатора *rac*-Me₂Si(2-Me-4-PhInd)₂ZrCl₂, активированного метилалюмоксаном, осуществлен синтез композитов на основе изотактического ПП и бинарных нанонаполнителей – графеновых частиц совместно с одностенными углеродными нанотрубками с различным соотношением наноуглеродов. На основании полученных результатов можно сделать следующие выводы.

Введение углеродных наполнителей повышает температуру кристаллизации, термостойкость, термоокислительную стабильность полипропилена. Бинарные углеродные нанонаполнители

с содержанием в композите 1.1 мас.% и выше увеличивают индукционный период термоокислительной деструкции и уменьшают скорость окисления.

Образцы композитов с бинарными наполнителями обладают повышенными значениями электрофизических характеристик. Введение даже небольшого количества ОУНТ в ТРОГ заметно понижает коэффициент отражения.

Работа выполнена в рамках Госзадания Программы фундаментальных научных исследований РАН (№ FFZE-2022-0009).

Таблица 1. Полимеризация пропилена на каталитической системе
 $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4-PhInd})_2\text{ZrCl}_2\text{--MAO}$ в жидком мономере при 60 °С

Опыт, №	Отноше ние ТРОГ : ОУНТ	Количество наполните ля, мг	Zr x 10^{-7} , моль	Al/Zr	Вре мя, мин	Выхо д, г	Активность, кг ПП / (ммоль Zr ч)	Содержание наполнителя , мас. %	D ₉₉₈ / D ₉₇₃	Zr x 10^{-8} , моль/мг наполни теля
1	—	-	3.80	12400	25	20.0	125.0	—	0.9	—
	ТРОГ + ОУНТ									
2	9.0	26.0	2.93	12450	22	4.7	43.3	0.56	0.9	1.12
3	9.0	14.0	5.27	8395	15	1.3	16.7	1.1	—	3.75
4	4.0	35.0	3.93	13740	32	15.4	73.3	0.23	0.87	1.12
5	4.0	15.0	2.34	16050	41	2.0	12.3	0.77	—	1.56
	ТРОГ + окисленный ОУНТ									
6	9.0	10.8	2.25	18820	42	3.3	21.2	0.32	—	2.08
7	9.0	18.4	2.90	15450	22	1.2	11.7	1.48	—	1.57
8	4.0	18.0	1.78	19230	45	4.7	35.0	0.39	0.89	0.99
9	4.0	27.0	2.14	16900	21	0.8	10.7	3.42	—	0.78

Таблица 2. Температура $T_{\text{пл}}$ и энтальпия плавления ($\Delta H_{\text{пл}}$), температура кристаллизации ($T_{\text{кр}}$) композитов изотактический ПП : ТРОГ + ОУНТ

Опыт, №	Отношение ТРОГ : ОУНТ	Содержание наполнителя в композите, мас. %	$T_{\text{2пл}}, ^\circ\text{C}$	$\Delta H_{\text{2пл}},$ Дж/г ПП	$K^*, \%$ (ДСК)	$T_{\text{кр}}, ^\circ\text{C}$
1	–	–	161.8	89.4	54.0	118.0
ТРОГ + ОУНТ						
2	9	0.56	161.9	77.7	47.0	125.5
3	9	1.10	162.5	88.6	54.0	127.9
4	4	0.23	163.1	90.0	54.5	–
5	4	0.77	161.1	81.1	49.0	126.2
ТРОГ + окисленный ОУНТ						
6	9	0.32	161.2	72.9	44.0	124.2
7	9	1.56	160.1	80.1	48.5	128.2
8	4	0.39	159.6	82.9	50.0	123.3
9	4	3.42	161.8	73.8	45.0	131.9

Таблица 3. Данные ТГА

Опыт, №	Отношение ТРОГ : ОУНТ	Содержание наполнителя в композите, мас.%	T _{max} , °C	
			на воздухе	в аргоне
1	–	–	316.4	474.3
ТРОГ + ОУНТ				
2	9	0.56	378.2	467.3
3	9	1.10	397.1	480.4
4	4	0.23	341.6	470.1
5	4	0.77	403.0	485.1
ТРОГ + окисленный ОУНТ				
6	9	0.32	378.1	467.9
7	9	1.50	394.8	479.4
8	4	0.39	380.5	477.1
9	4	3.42	380.9	486.4

Таблица 4. Период индукции и скорость термоокисления ($T = 130\text{ }^{\circ}\text{C}$,
 $\text{O}_2 - 300\text{ мм Hg}$)

Опыт, №	Отношение ТРОГ : ОУНТ	Содержание наполнителя в композите, мас. %	Период индукции, мин	Скорость окисления $\times 10^4$ моль/(кг с)
1	—	—	130	4.0
ТРОГ + ОУНТ				
2	9	0.56	30	3.50
3	9	1.10	210	1.90
4	4	0.23	23	2.87
5	4	0.77	55	2.67
ТРОГ + окисленный ОУНТ				
7	9	1.48	290	2.10
8	4	0.39	35	3.08
9	4	3.42	330	1.90
ТРОГ [16]		3.30	84	9.60
ОУНТ [32]		2.56	245	4.80
Окисленный ОУНТ [32]		2.80	40	4.60

Таблица 5. Коэффициент отражения композитов при разных частотах

Опыт, №	Отношение ТРОГ : ОУНТ	Содержание наполнителя в композите, мас. %	Коэффициент отражения, дБ (%)		
			35 ГГц	30 ГГц	26 ГГц
1	–	–	95	–	–
ТРОГ + ОУНТ					
2	9	0.56	–1.0 (79)	–0.5 (89)	–0.1 (98)
3	9	1.10	–2.10 (62)	–1.4 (72)	–0.9 (81)
4	4	0.23	–0.40 (91)	–0.25 (94)	–0.10 (98)
5	4	0.77	–0.80 (83)	–0.90 (81)	–0.10 (98)
ТРОГ + окисленный ОУНТ					
6	9	0.32	–0.40 (91)	–0.30 (93)	–0.20 (95)
7	9	1.50	–0.60 (87)	–0.50 (89)	–0.30 (93)
9	4	3.42	–5.0 (31)	–1.60 (69)	–1.10 (78)
Окисленный ОУНТ		0.7	–1.80 (0.66)	–1.65 (68)	–0.80 (83)
		2.8	–2.7 (54)	–1.65 (68)	–1.45 (72)
ТРОГ [17]		3.3	79	91	–
ОУНТ [32]		1.2	58	69	–
		2.56	46	48	–

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Soni S.K., Thomas B., Kar V.R.* // Mater. Today Comm. 2020. V. 25. P. 101546.
2. *Bee S.L., Abdullah M.A.A., Bee S.T., Sin L.T., Rahmat A.R.* // Progr. Polym. Sci. 2018. V. 85. P. 57.
3. *Phiri J., Gane P., Maloney T.C.* // Mater. Sci. Eng. 2017. V. 215. P. 9.
4. *Tripathi S.N., Srinivasa G.S.R., Mathurb A.B., Rakshvir J.* // RSC Adv. 2017. V. 7. P. 23615.
5. *Kim H., Abdala A.A., Macosco C.* // Macromolecules. 2010. V. 43. P. 6515.
6. *Ping'an Song, Lina Liu, Shenyuan Fu, Youming Yu, Chunde Jin, Qiang Wu, Yan Zhang, Qian Li* // Nanotechnology. 2013. V. 24. № 12. P. 125704.
7. *Maiti S., Shrivastava N.K., Suin S., Khatua B.B.* // ACS Appl. Mater. Int. 2013. V. 5. P. 4712.
8. *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.
9. *Perets Yu., Aleksandrovykh L., Melnychenko M., Lazarenko O., Vovchenko L., Matzui L.* // Nanoscale Res. Lett. 2017. V. 12. P. 406.
10. *Арбузов А.А., Можжухин С.А., Володин А.А., Фурсиков П.В., Тарасов Б.П.* // Изв. РАН. Сер. Хим. 2016. № 8. С. 1893.

11. *Han Seo, Hyung Duk Yun, Soon-Yong Kwon, In Cheol Bang* // Nano Lett. 2016. V. 16. P. 932.
12. *Safdari M., Al-Haik M.S.* // Carbon. 2013. V. 64. P. 111.
13. *Shiyanova K., Gudkov M., Torkunov M., Ryvkina N., Chmutin I., Goncharuk G., Gulin A., Bazhenov S., Melnikov V.* // Polymers. 2022. V. 14. № 19. P. 4105.
14. *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.
15. *Cromer B.M., Scheel S., Luinstra G.A., Coughlin E.B., Lesser A.J.* // Polymer. 2015. V. 80. P. 275.
16. *Brevnov P.N., Kirsankina G.R., Zabolotnov A.S., Krashenninnikov V.G., Grinev V.G., Berezkina N.G., Sinevich E.A., Shcherbina M.A., Novokshonova L.A.* // Polymer Science C. 2016. V. 58. № 1. P. 38.
17. *Palaznik O.M., Nedorezova P.M., Polschikov S.V., Klyamkina A.N., Shevchenko V.G., Krashenninnikov V.G., Monachova T.V., Arbuzov A.A.* // Polymer Science B. 2019. V. 61. № 2. P. 200.
18. *Hummers W., Offeman R.* // J. Am. Chem. Soc. 1958. V. 80. P. 1339.
19. *Muradyan V.E., Romanova V.S., Moravsky A.P., Parnes Z.N., Novikov Yu.N.* // Russ. Chem. Bull. 2000. V. 49. № 6. P. 1017.

20. 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.
21. Nedorezova P.M., Shevchenko V. Shchegolikhin A.N., Tsvetkova V.I., Korolev Yu.M. // Polymer Science A. 2004. V. 46. № 3. P. 242.
22. Spaleck W., Kuber F., Winter A., Rohrmann J., Bochmann B., Antberg M., Dolle V., Paulus E.F. // Organometallics. 1994. V. 13. P. 954.
23. Kaminsky W., Andreas F.A. // Macromol. Symp. 2007. V. 260 P. 1.
24. Kissin Yu.V. Isospecific Polymerization of Olefins. New York; Berlin; Heidelberg; Tokyo: Springer-Verlag, 1985.
25. Годовский Ю.К. Теплофизические методы исследования полимеров. М: Химия, 1982.
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.V., Nedorezova P.M., Klyamkina A.N., Krashenninikov V.G., Aladyshev A.M., Shchegolikhin A.N., Shevchenko V.G., Sinevich E.A., Monachova T.V., Muradyan V.E. // Nanotechnol. Russ. 2013. V. 8. P. 69.

29. 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.
30. Alamo R.G., Blanco J.A., Agarwal P.K., Randall J.C. // *Macromolecules*. 2003. V. 36. № 5. P. 1559.
31. Monakhova T.V., Nedorezova P.M., Tsvetkova V.I., Shlyapnikov Y.A. // *Polymer Science B*. 2004. V. 46. № 3–4. P. 113.
32. Palaznik O.M., Nedorezova P.M., Shevchenko V.G., Krashenninikov V.G., Monakhova T.V., Arbuzov A.A. // *Polymer Science B*. 2021. V. 63. № 2. P. 161.
33. 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.
34. 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. P. 582.
35. Palaznik O.M., Nedorezova P.M., Krashenninikov V.G. // *Polymer Science A*. 2023. V. 65. № 4. P. 296.

ПОДПИСИ К РИСУНКАМ к ст. Палазник

Рис. 1. СЭМ-микрофотографии наполнителей ТРОГ : окисленный ОУНТ = 4 (а) и ТРОГ : ОУНТ = 4 (б).

Рис. 2. Зависимость эффективной скорости полимеризации $k_{\text{эф}}$ пропилена от времени. Номера кривых соответствуют номерам опытов в таблицах. Полимеризация в массе при 60 °С в присутствии гибридных нанонаполнителей, $rac\text{-Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4PhInd})_2\text{ZrCl}_2\text{-MAO}$.

Рис. 3. СЭМ-микрофотографии порошков композитов изотактического ПП с наполнителем 1.48 мас.% ТРОГ : окисленный ОУНТ = 9 (а) и изотактического ПП с наполнителем 0.77 мас.% ТРОГ : ОУНТ = 4 (б).

Рис. 4. СЭМ-микрофотографии низкотемпературных сколов пленок композитов изотактического ПП с наполнителем 0.39 мас.% ТРОГ : окисленный ОУНТ = 4 (а) и изотактического ПП с наполнителем 0.56 мас.% ТРОГ : ОУНТ = 9 (б).

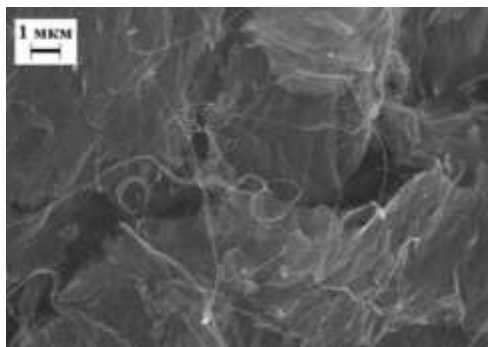
Рис. 5. Кривые кристаллизации ПП и композитов с бинарными наполнителями: 1 – изотактический ПП; 2, 3 – изотактический ПП с наполнителем 0.23 и 0.39 мас.% ТРОГ : ОУНТ = 4 соответственно; 4 – изотактический ПП с наполнителем 3.42 мас.% ТРОГ : окисленный ОУНТ = 4.

Рис. 6. Кинетические кривые окисления исходного изотактического ПП (1) и композитов изотактический ПП : ТРОГ+ОУНТ (2–7); $T = 130\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P(\text{O}_2) = 300\text{ мм рт.ст.}$ Содержание ТРОГ + ОУНТ = 0.23 (2), 0.77 (4) и 1.10 мас.% (5); ТРОГ + окисленный ОУНТ = 0.39 (3), 1.50 (6) и 3.42 мас.% (7).

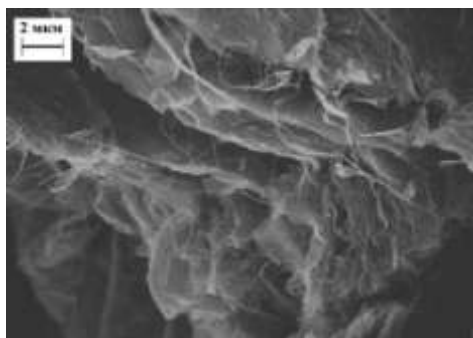
Рис. 7. Зависимость электропроводности от частоты для композитов изотактический ПП : ТРОГ = 3.3 (1) и 0.2 мас.% (9) [17]; изотактический ПП : ОУНТ = 2.56 (2) и 1.2 мас.% (4) [32]; изотактический ПП с наполнителем 3.42 мас.% ТРОГ + окисленный ОУНТ = 4 (3); изотактический ПП с наполнителем 1.5 мас.% ТРОГ + окисленный ОУНТ = 9 (5); изотактический ПП с наполнителем 1.1 мас.% ТРОГ + ОУНТ = 9 (6); изотактический ПП с наполнителем 0.77 мас.% ТРОГ + ОУНТ = 4 (7), изотактический ПП с наполнителем 0.39 мас.% ТРОГ + окисленный ОУНТ = 4 (8).

Рис. 8. Зависимость диэлектрической проницаемости от частоты для композитов изотактический ПП с наполнителем 1.10 мас.% ТРОГ + ОУНТ = 9 (1), изотактический ПП с наполнителем 0.77 мас.% ТРОГ + ОУНТ = 4 (2), изотактический ПП с наполнителем 0.23 мас.% ТРОГ + ОУНТ = 4 (3) и изотактический ПП с наполнителем 0.56 мас.% ТРОГ + ОУНТ = 9 (4).

Рис. 9. Значения коэффициента отражений для композиций изотактический ПП (ИПП) с ТРОГ, ОУНТ и ТРОГ + ОУНТ в зависимости от концентрации наполнителей.



а



б

Рис. 1. Палазник

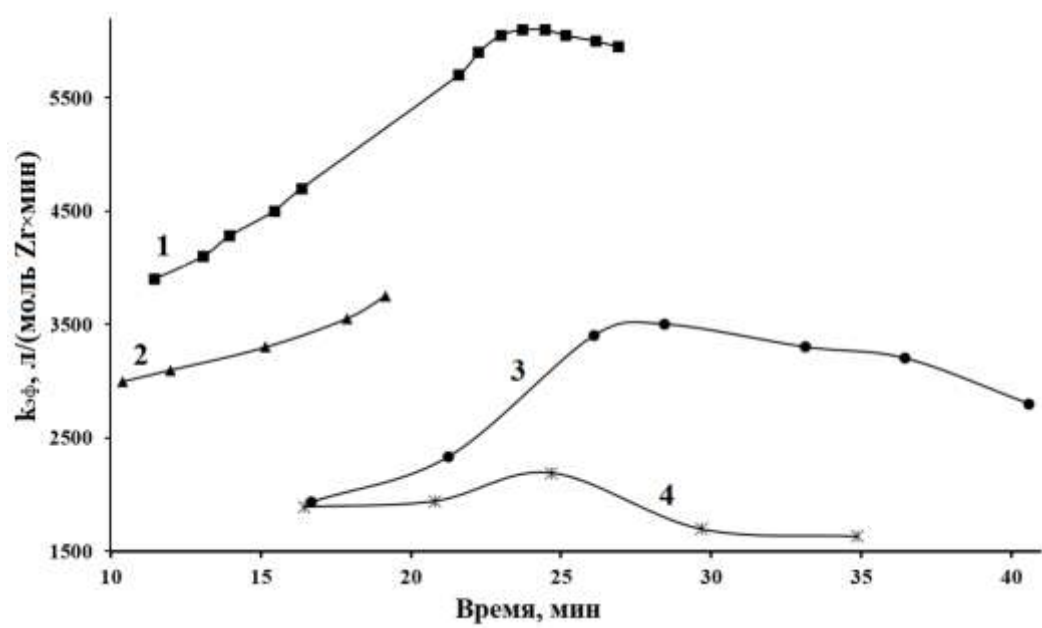
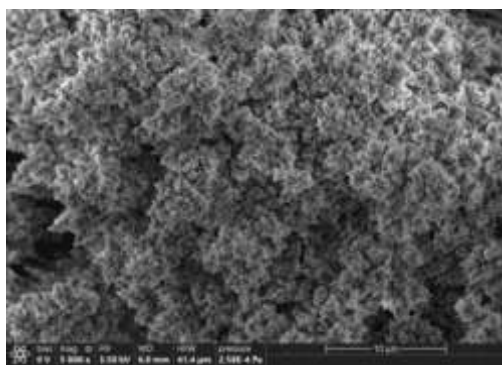
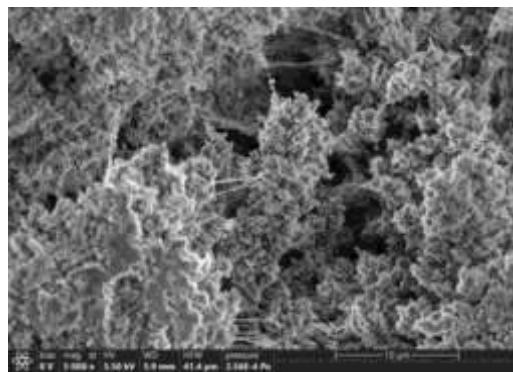


Рис. 2. Палазник

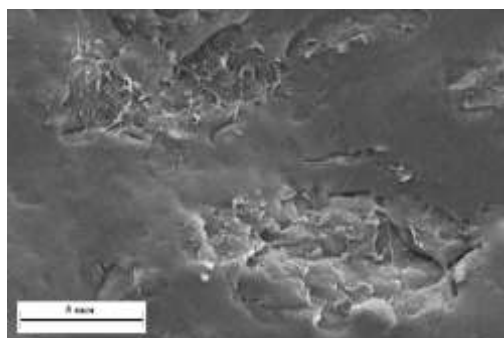


а

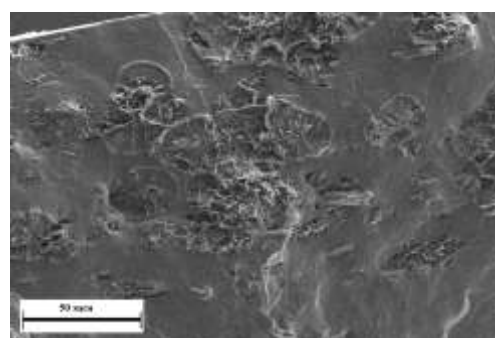


б

Рис. 3. Палазник



а



б

Рис. 4. Палазник

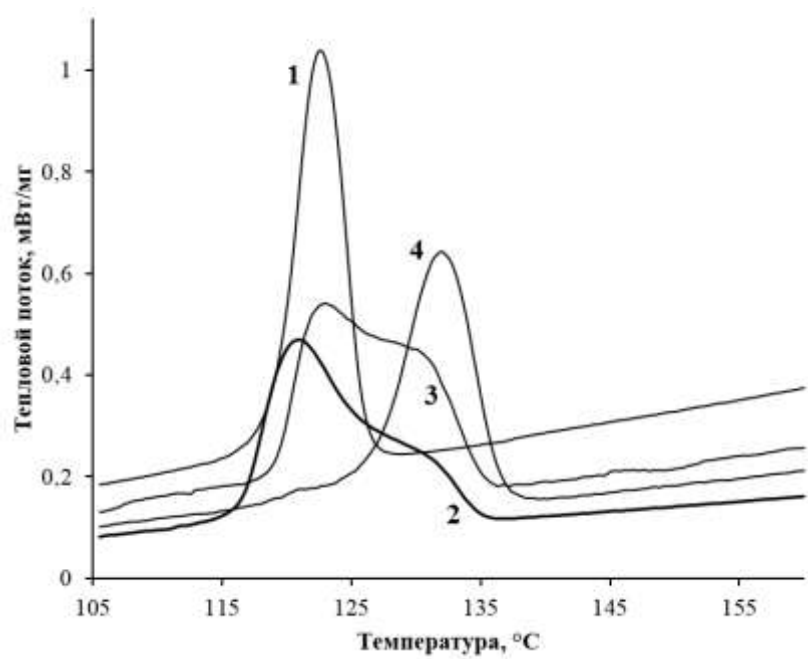


Рис. 5. Палазник

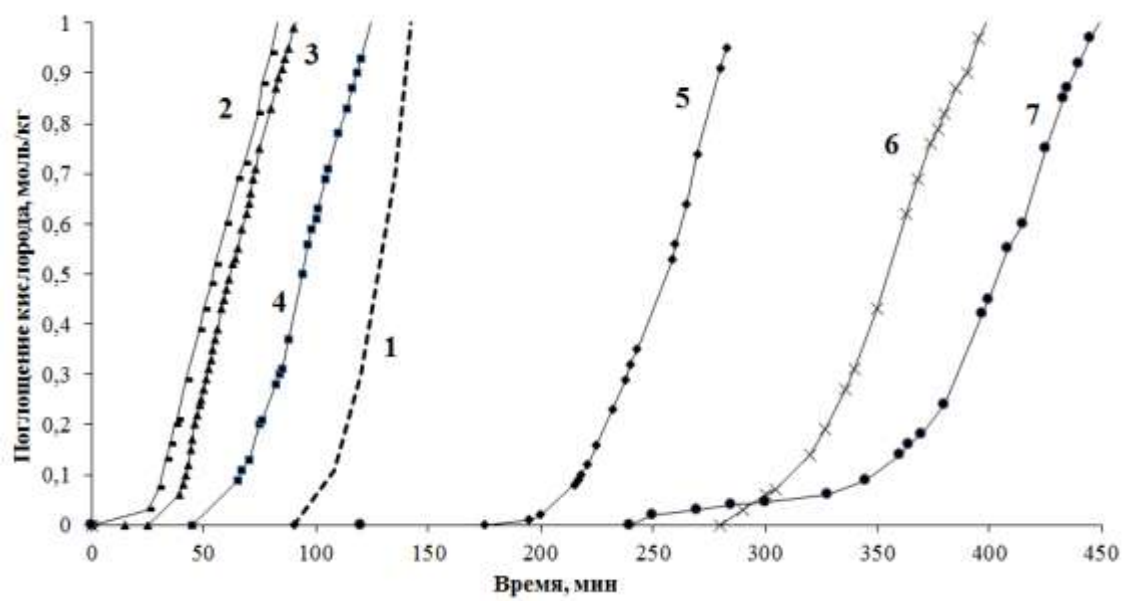


Рис. 6. Палазник

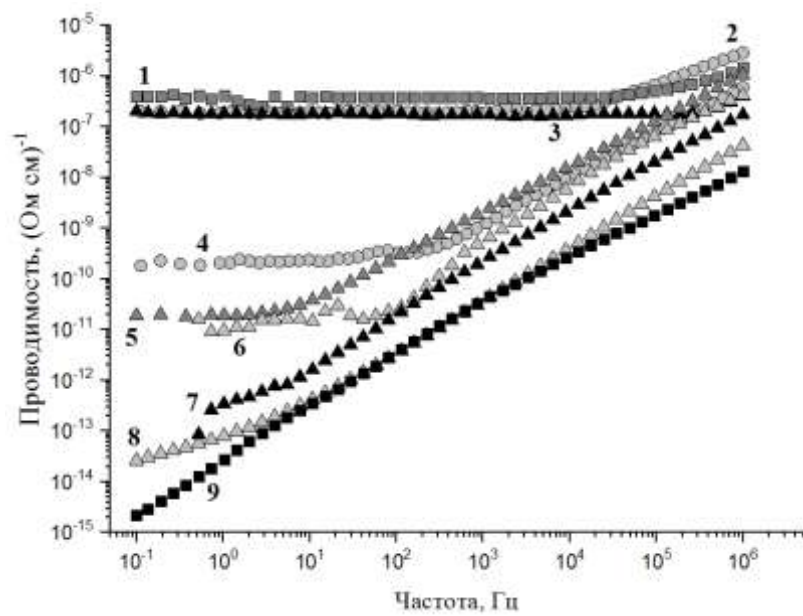


Рис. 7. Палазник

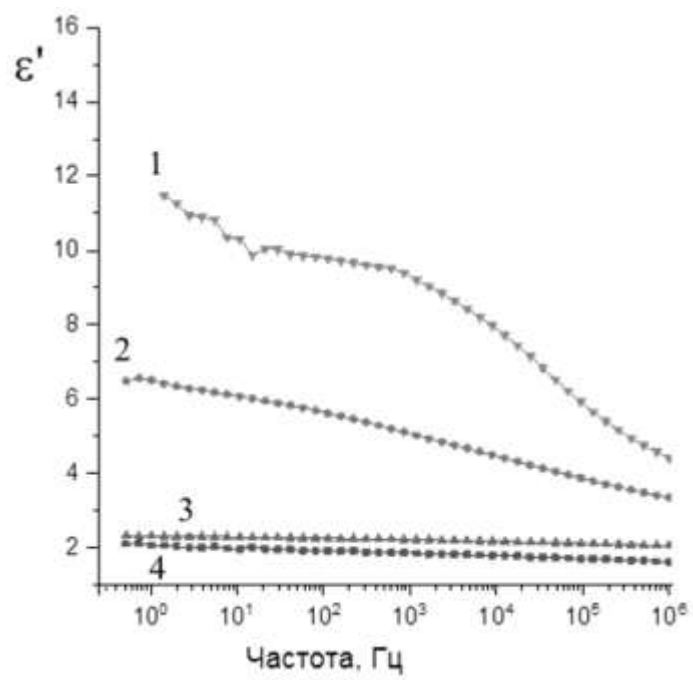


Рис. 8. Палазник

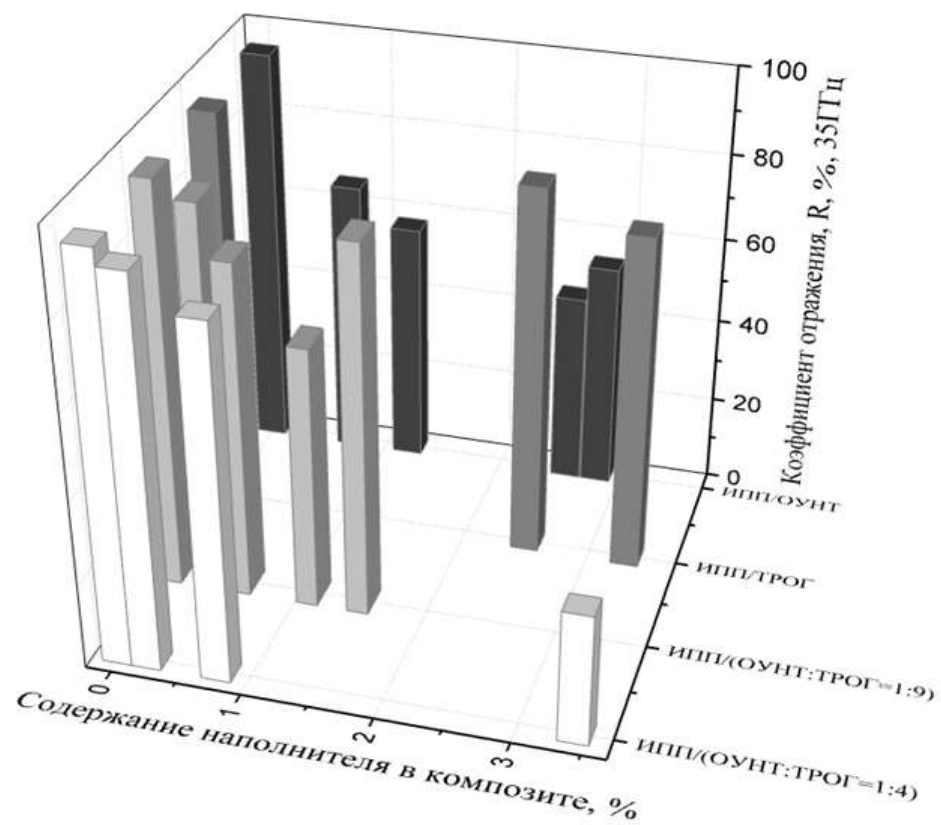


Рис. 9. Палазник

Preparation and properties of polypropylene compositions with binary carbon nanofillers

Palaznik O. M., Nedorezova P.M., Shevchenko V.G., Krashennnikov V. G., Klyamkina A.N., Monachova T.V., Goulin A. A., Arbuzov A. A.

Annotation

The work carried out the synthesis of composites based on polypropylene and binary carbon nanofillers (graphene particles together with single-walled carbon nanotubes) by *in situ* polymerization using a homogeneous isospecific metallocene catalyst $\text{rac-Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4-PhInd})_2\text{ZrCl}_2$, activated by methyl aluminoxane. A study was carried out of the thermal and electrical characteristics and resistance to thermal oxidation of the resulting materials. It has been shown that the use of binary carbon nanofillers makes it possible to increase thermal stability, resistance to thermal-oxidative decomposition, and affects the reflection coefficient and other electrical characteristics of the synthesized materials. A synergistic effect on the thermal oxidation of PP is observed. The introduction of even small amounts of single-walled carbon nanotubes into graphene nanoplates noticeably reduces the reflection, which becomes close to the values obtained with single-walled nanotubes.