

УДК 541.64:546(27+26-162)

## ВЛИЯНИЕ ДИСПЕРСНОСТИ ГРАФИТА И НИТРИДА БОРА НА СВОЙСТВА ПОЛИМЕРИЗАЦИОННО НАПОЛНЕННЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИПРОПИЛЕНА

© 1997 г. П. М. Недорезова, В. И. Цветкова

Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук  
117977 Москва, ул. Косыгина, 4

Поступила в редакцию 23.01.96 г.  
Принята в печать 06.05.96 г.

Исследовано влияние дисперсности графита и нитрида бора на механические, электрофизические и трибологические свойства полимеризационно наполненных композитов полипропилен–графит и полипропилен–нитрид бора. Показано, что значительное уменьшение размера частиц наполнителя меняет свойства композиционного материала: приводит к его упрочнению, уменьшению пластичности и анизотропии, повышает устойчивость к термоокислительной деструкции и улучшает его трибологические свойства. Наблюдаемые явления связаны с увеличением адгезионного взаимодействия частиц наполнителя и полимерной матрицы.

Использование метода полимеризационного наполнения позволяет получать композиционные материалы с равномерным распределением частиц наполнителя в полимерной матрице, при этом толщину слоя полимера можно регулировать в широких пределах, что позволяет менять соотношение полимер–наполнитель [1]. Композиты, полученные этим методом на основе полиолефинов и графита, обладают рядом ценных свойств и могут быть использованы в качестве электро- и теплопроводящих материалов [2].

Показано, что активность и стереоспецифичность различных металлокомплексных катализаторов полимеризации пропилена возрастает при закреплении их на поверхности графита [3]. Каталитические системы, сформированные в присутствии графита, обладают высокой изоспецифичностью без применения модифицирующих добавок. Аналогичный эффект был обнаружен и при использовании в качестве носителя графито-подобного гексагонального нитрида бора [4]. Интересно, что высокая активность и стереоспецифичность различных каталитических систем проявляется только при определенном соотношении соединения титана к этим носителям, которое зависит от величины поверхности графита или нитрида бора [5, 6]. Известно, что изменение дисперсности частиц наполнителя приводит к изменению механизма деформационного процесса и свойств композиционных материалов [7, 8].

Цель настоящей работы – исследование влияния резкого увеличения дисперсности графита и нитрида бора на механические и электрофизическими свойства композиций на основе полипропилен-

на, полученных методом полимеризационного наполнения.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Высокодисперсный графит (ВГ) с удельной поверхностью 200–300 м<sup>2</sup>/г получали путем механического размола естественного графита (ЕГ) марки ЭУЗ-М с удельной поверхностью 5 м<sup>2</sup>/г и искусственного графита (ИГ) марки ГМЗ с удельной поверхностью 9 м<sup>2</sup>/г со средним размером частиц 40–60 мкм. Высокодисперсный нитрид бора с удельной поверхностью 300 м<sup>2</sup>/г получали путем механического размола гексагонального нитрида бора с удельной поверхностью 14 м<sup>2</sup>/г. Величину удельной поверхности графита и нитрида бора определяли методом БЭТ.

Композиции получали полимеризацией пропилена с использованием каталитической системы  $TiCl_4-(C_2H_5)_2AlCl$  по методу, описанному в работах [3–6]. Полимеризацию проводили в среде жидкого пропилена при 70°C. Содержание фракции, не растворимой в кипящем гептане, в исследуемых полимерах составляло 96–98 мас. %.

Исследование деформационно-прочностных свойств полученных композиционных материалов осуществляли на универсальной машине "Инстрон-1122". При растяжении испытывались образцы в форме двусторонней лопатки шириной 5 мм и длиной рабочей части 30 мм. Образцы получали прессованием при температуре 190–210°C и давлении 15 МПа с последующим охлаждением под давлением со скоростью охлаждения 2–7 град/мин.

Электрическое сопротивление пластин композитов измеряли четырехзондовым методом [9].

Электронно-микроскопические исследования пленок и низкотемпературных сколов композитов проводили на растровом сканирующем электронном микроскопе JSM-35.

Образцы окисляли в статической вакуумной установке при 135 и 180°C и давлении кислорода 40 кПа. За кинетикой процесса следили по поглощению кислорода в реакционной системе [10].

Трибологические испытания исследуемых материалов осуществляли по торцевой схеме трения на установке МТГ-2 по методу [11].

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При полимеризационном методе наполнения достигается хорошее адсорбционное взаимодействие между наполнителем и полимером, что влияет на характер упаковки макромолекул в поверхностном слое, на особенности структуры граничного слоя и тем самым определяет механические свойства композиционного материала.

Данные о влиянии степени наполнения на деформационно-прочностные свойства при растяжении композиций ПП-ВГ представлены в табл. 1. Для сравнения в этой таблице приведены данные о деформационно-прочностных свойствах образцов ПП с исходным ИГ. Известно, что форма частиц исходного ЕГ чешуйчатая, в то время как форма частиц ИГ ближе к сферической. После размола графитов обоих типов образуется ВГ с размером частиц 10–30 нм, по форме подобный ИГ.

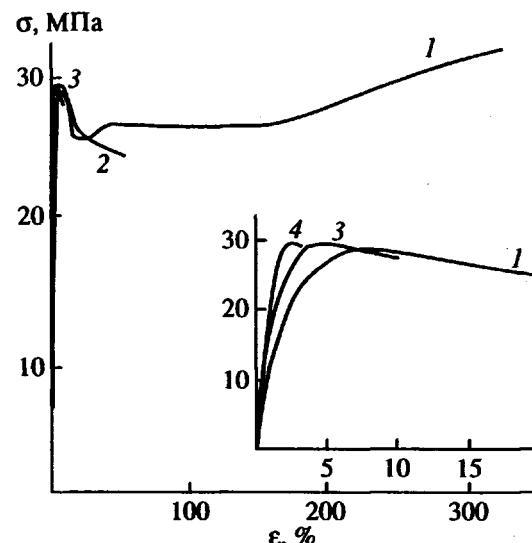


Рис. 1. Деформационно-прочностные кривые при растяжении для композитов ПП-ИГ. Содержание графита 11 (1), 20 (2), 36 (3) и 52 мас. % (4).

Из табл. 1 видно, что при небольшом содержании ВГ (до 6 мас. %) свойства материала не уступают свойствам ненаполненного ПП. Дальнейшее повышение содержания графита приводит к увеличению предела текучести почти в 1.5 раза (с 29 до 43 МПа), при этом модуль упругости возрастает более чем в 3 раза. С повышением степени

Таблица 1. Зависимость механических свойств при растяжении композиций ПП-графит от содержания графита (скорость деформации 20 мм/мин)

Композиция ( $S_{уд}$ графита, $\text{м}^2/\text{г}$ )	Содержание графита в композиции, мас. %	$\sigma_{тек}$ , МПа	$\varepsilon_{тек}$ , %	$\sigma_p$ , МПа	$\varepsilon_p$ , %	$E \times 10^{-2}$ , МПа
ПП-ВГ (200–300)	0	32	10.0	43	600	12.0
	1.0	32	8.0	38	590	12.0
	3.0	33	7.1	36	430	12.0
	4.5	30	8.6	27	250	12.5
	6.5	32	7.0	28	200	12.5
	8.5	32	7.1	31	40	13.0
	16.0	34	4.5	32	5	20.0
	24.0	43	2.9	—	—	28.0
	43.0	42	2.5	—	—	30.5
	11.5	32	7.0	32	360	15.0
ПП-ИГ (9)	20.0	30	6.7	26	41	16.0
	36.0	30	4.0	30	9	17.0
	52.0	30	3.0	—	5	34.0
	64.0	31	2.5	—	4	35.0

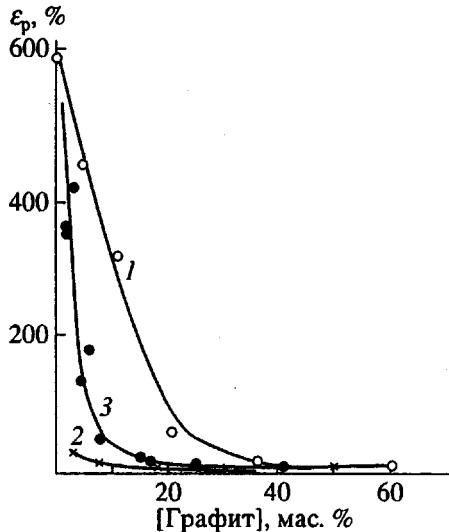


Рис. 2. Влияние графита различной дисперсности на разрывное удлинение. Композиты на основе ИГ (1), ЕГ (2) и ВГ (3).

наполнения композитов резко уменьшается разрывное удлинение.

Интересно, что в полимеризационно наполненных композициях на основе исходного ИГ, как это отмечено ранее, предел текучести практически не зависит от степени наполнения и соответствует значению, полученному для ненаполненного ПП [12]. На рис. 1 представлены деформационно-прочностные кривые для композиций на основе исходного ИГ. Видно, что введение ИГ практически не влияет на прочностные свойства полимерного материала. Независимость предела текучести от степени наполнения, наблюдаемая как для композиций на основе ЕГ (чешуйчатой формы) [13], так и для композитов ПП-ИГ (сферической формы), свидетельствует о существенной роли адгезии ПП на поверхности графита при синтезе ПП с использованием каталитических систем, закрепленных на его поверхности.

Увеличение дисперсности наполнителя приводит к повышению площади контакта, что должно влиять на свойства материала; в данном случае прочность композита возрастает.

Рост прочности, наблюдаемый для композиций на основе ВГ, можно объяснить тем, что при образовании тонких прослоек полимера на поверхности наполнителя с развитой поверхностью за счет улучшения адгезионного взаимодействия может меняться механизм разрушения. Действительно, математическое моделирование, проведенное в работах [14–16], показало, что хорошая адгезия приводит к увеличению прочностных свойств.

В то же время материал на основе ВГ обладает меньшей пластичностью, чем материал на основе исходного ИГ при одинаковых степенях напол-

нения. Это становится понятным исходя из того, что при использовании наполнителей с высоко-развитой поверхностью уменьшается доля материала подвергаемого растяжению. Увеличение степени наполнения выше некоторого критического значения приводит к полному охрупчиванию системы. На рис. 2 представлены данные об изменении разрывного удлинения для композитов на основе ЕГ, ИГ и ВГ. Видно, что материал, полученный на основе исходного ИГ, обладает большей пластичностью, чем материал на основе ВГ при одинаковых степенях наполнения.

С помощью электронного микроскопа исследованы сколы образцов исходных пленок композитов и образцов после проведения деформационно-прочностных испытаний, полученных с использованием ЕГ, ИГ и ВГ (рис. 3). Видно, что в композитах на основе ИГ и ВГ разрушение имеет скорее всего когезионный характер. Для ЕГ при разрушении по механизму порообразования возможно подрезание тяжей, что связано с пластинчатой формой частиц данного наполнителя. Возможно, это и обуславливает более низкие значения предела текучести, характерные для композитов на основе ЕГ [13, 17].

Значительная адгезия полимера к графиту вследствие способа получения исследуемых композитов препятствует отслоению полимерной матрицы от графита, что хорошо видно для образцов на основе ИГ и ВГ (рис. 3а', 3в').

Ранее было показано, что изменение формы частиц графита от чешуйчатой (композиции ПП-ЕГ) до сферической (композиции ПП-ИГ) приводит к изменению удельного электрического сопротивления при одинаковых степенях наполнения, в результате чего концентрация наполнителя, соответствующая порогу проводимости, изменяется от 8 до 26 мас. % [9, 17]. После размола графитов обоих типов особенности, связанные с различием в форме частиц, исчезают (рис. 4). Пороговая концентрация наполнителя для композитов на основе ВГ, полученного размолом чешуйчатого или сферического графита, составляет 16 мас. %, при этом возрастает и ширина переколяционной области. Измерение электропроводности в плоскости прессования и в перпендикулярном направлении указывает на большую изотропность композитов на основе ВГ. Если для композитов на основе ЕГ  $\rho_{||}/\rho_{\perp}$  достигает 18, для композитов на основе ИГ – 7 [9, 12], то для композитов на основе ВГ это соотношение составляет 4. На снимках поперечного излома образцов композитов на основе ЕГ отчетливо видна слоистая структура, чешуйки графита в основном ориентированы вдоль поверхности образца (рис. 3б). В композитах же на основе ИГ и особенно на основе ВГ ориентация выражена значительно слабее (рис. 3а, 3в).

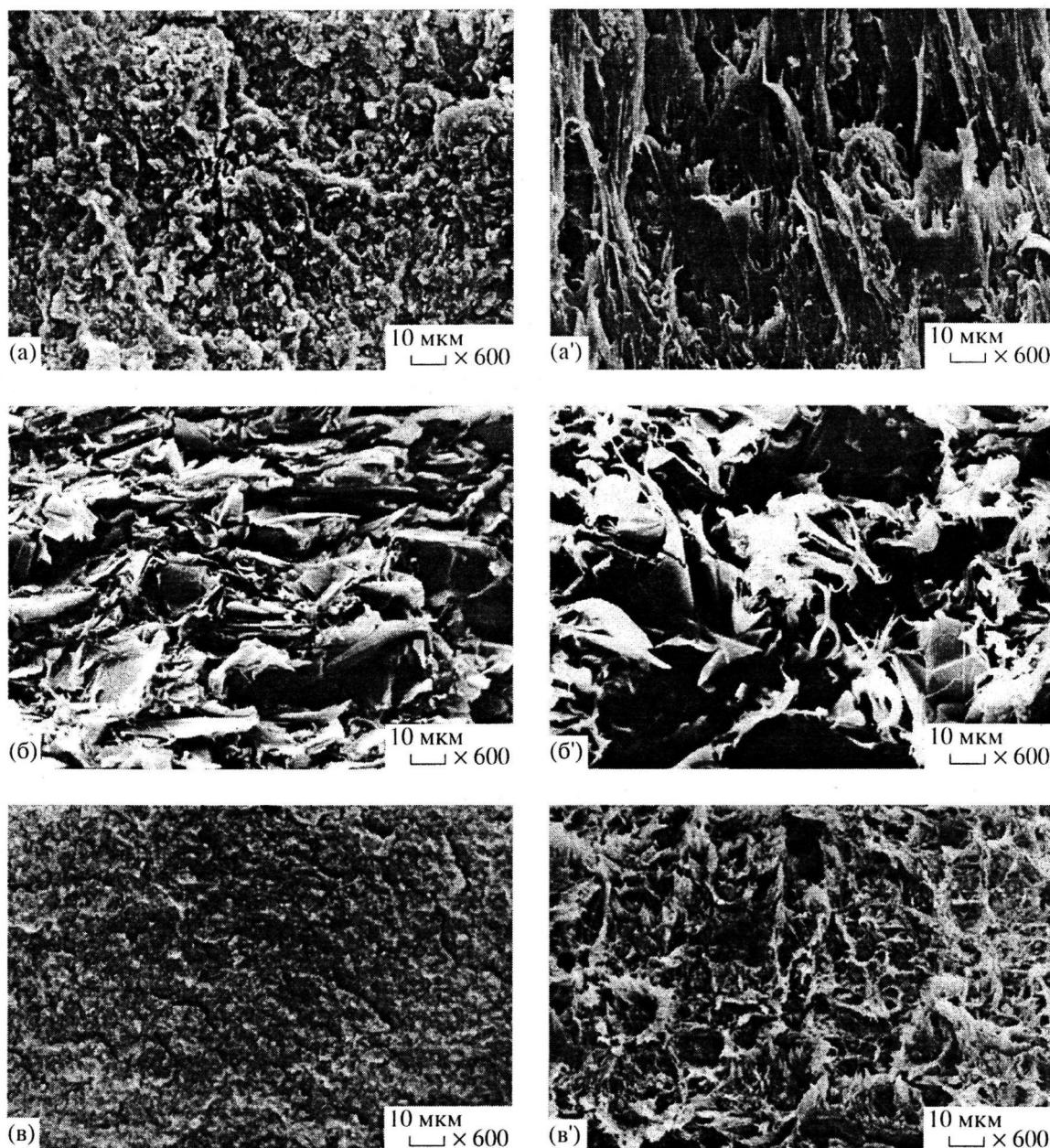


Рис. 3. Микрофотографии поверхностей низкотемпературных сколов пластин композитов (а–в) и поверхностей разрушения при растяжении (а'-в'). Образцы на основе: ИГ (а, а'), ЕГ (б, б'), ВГ (в, в'). Содержание графита 30 мас. %.  $\times 600$ .

и, как следствие, менее выражена анизотропия исследуемых образцов.

Ранее было показано [10], что в композитах, полученных методом полимеризационного наполнения, особенно в композитах на основе ИГ, повышается устойчивость ПП к термоокислительной деструкции. Использование ВГ приводит к еще более значительному увеличению периода термоокислительной деструкции ПП. Так, если при степени наполнения 56 мас. % период медленного окисления при  $135^{\circ}\text{C}$  для композитов на основе

ЕГ увеличивается в 2 раза, а для композитов на основе ИГ – в 10 раз, то для композитов на основе ВГ период медленного окисления увеличивается в 100 раз. Интересно, что при  $180^{\circ}\text{C}$  период медленного окисления для композитов на основе исходных ЕГ и ИГ становится таким же, как и для немодифицированного ПП, и составляет 2–3 мин. В то же время для композитов на основе ВГ (даже при содержании графита 3 мас. %) длительность этого периода возрастает до 30 мин, т.е. ВГ является ингибитором термоокислительной деструкции ПП.

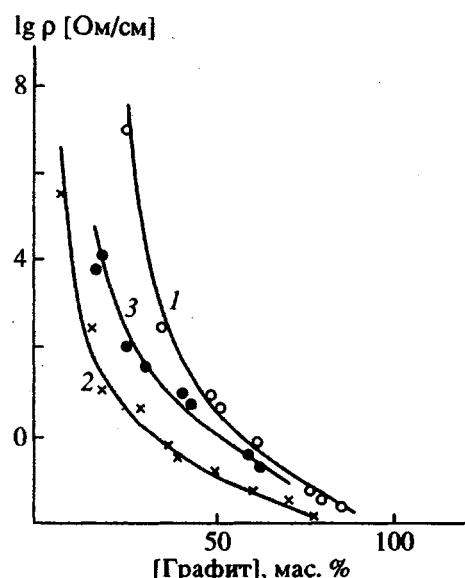


Рис. 4. Изменение удельного электрического сопротивления в зависимости от содержания графита. Композиты на основе ИГ (1), ЕГ [17] (2) и ВГ, полученного путем размола ИГ или ЕГ (3).

В качестве эффективного носителя для стереоспецифической полимеризации пропилена нами был использован также гексагональный нитрид бора. Кристаллическая структура гексагонального нитрида бора похожа на структуру графита, но при этом атомы расположены в кристаллической

сетке точно друг под другом с чередованием атомов N и B по оси z; в литературе его называют белый графит [18]. В отличие от графита нитрид бора является диэлектриком, обладает лучшими смазочными свойствами, используется в качестве поглотителя нейтронов. Можно было полагать, что этими уникальными свойствами в какой-то мере будут обладать и полимерные материалы, полученные с использованием каталитических систем, в которых носителем является нитрид бора.

В табл. 2 приведены деформационно-прочностные свойства композитов, полученных методом полимеризационного наполнения на основе ПП и нитрида бора с удельной поверхностью 14 и  $300 \text{ м}^2/\text{г}$ . Как и для композитов на основе ВГ, деформационно-прочностные свойства композитов ПП-высокодисперсный нитрид бора при низком содержании наполнителя не уступают таковым для ненаполненного ПП. Увеличение дисперсности этого наполнителя также приводит к росту предела текучести и к уменьшению разрывного удлинения при близких степенях наполнения. Наблюдаемая независимость предела текучести от содержания наполнителя свидетельствует о существенной адгезии полимера к наполнителю и в этом композиционном материале.

Как видно из табл. 3, полимеризационно наполненные композиты на основе ПП и нитрида бора обладают высокой износостойкостью, лишь немного уступая высокомолекулярному ПЭ. Для сравнения в этой же таблице представлены данные

Таблица 2. Зависимость механических свойств при растяжении композиций ПП-нитрид бора от содержания наполнителя (скорость деформации 20 мм/мин)

$S_{уд}$ нитрида бора, $\text{м}^2/\text{г}$	Содержание нитрида бора в композиции, мас. %	$\sigma_{тек}$ , МПа	$\varepsilon_{тек}$ , %	$\sigma_p$ , МПа	$\varepsilon_p$ , %	$E \times 10^{-2}$ , МПа
200–300	1	33	8.8	47	650	13
	8	31	6.0	—	21	14
	14	34	7.0	32	11	15
	11	26	3.0	24	190	15
	30	24	3.5	23	8	18
	50	26	4.0	—	—	30

Таблица 3. Сравнительные характеристики материалов на основе ПП, наполненного графитом и нитридом бора

Материал	Содержание наполнителя, мас. %	Коэффициент трения	Износ за 10 ч, мг
ПП*	—	0.91	Не работает
Высокомолекулярный ПЭ	—	0.4	7.3
ПП-графит ( $S_{уд} = 200 \text{ м}^2/\text{г}$ )	2	0.73	Расплавился через 1.5 ч
ПП-нитрид бора ( $S_{уд} = 200 \text{ м}^2/\text{г}$ )	2	0.7	51
	30	0.67	38

\* Получен с использованием каталитической системы  $\text{TiCl}_3-(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$ .

и для композитов на основе ВГ. Даже небольшие добавки нитрида бора делает материал достаточно износостойким, что дает возможность использовать его в узлах трения.

Авторы выражают благодарность Б.М. Кривицкому за измерение трибологических характеристик, Т.В. Монаховой за измерение устойчивости ПП в композитах к термоокислительной деструкции, В.Г. Шевченко за измерение электропроводности, В.Г. Гриневу за помощь в измерении механических свойств композитов, И.В. Колбаневу за предоставление образцов высокодисперсного графита и нитрида бора.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дьячковский Ф.С., Новакшонова Л.А. // Успехи химии. 1984. Т. 53. № 2. С. 200.
2. Ениколопов Н.С., Галашина Н.М., Шевченко В.Г., Недорезова П.М., Филиппова П.Т., Цветкова В.И., Пономаренко А.Т., Бендерский В.А., Дьячковский Ф.С., Гринев В.Г., Григоров Л.Н. А.с. 1240761 СССР // Б.И. 1986. № 24.
3. Галашина Н.М., Недорезова П.М., Цветкова В.И., Дьячковский Ф.С., Ениколопов Н.С. // Докл. АН СССР. 1984. Т. 278. № 3. С. 620.
4. Недорезова П.М., Сухова Т.А., Цветкова В.И., Колбанев И.В., Белов Г.П., Дьячковский Ф.С., Ениколопов Н.С. А.с. 1595852 СССР // Б.И. 1990. № 36.
5. Недорезова П.М., Цветкова В.И., Дубникова И.Л., Дьячковский Ф.С. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 10. С. 1637.
6. Недорезова П.М., Колбанев И.В., Цветкова В.И., Дьячковский Ф.С. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 12. С. 2657.
7. Нильсен Л. Механические свойства полимеров и полимерных композиций. М.: Химия, 1978.
8. Дубникова И.Л., Тополкараев В.А., Парамзина Т.В., Горохова Е.В., Дьячковский Ф.С. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 4. С. 841.
9. Котосонов А.С., Кувшинников С.В., Чмутин И.А., Шевченко В.Г., Пономаренко А.Т., Ениколов Н.С. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 8. С. 1746.
10. Монахова Т.В., Недорезова В.И., Богаевская Т.А., Цветкова В.И., Шляпников Ю.А. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 11. С. 2415.
11. Хомяков А.В., Кривицкий Б.М. // Современные методы измерения внешнего трения. М.: Госстандарт ВНИИФТРИ, 1980. С. 6.
12. Недорезова П.М., Гринев В.Г., Галашина Н.М., Цветкова В.И., Шевченко В.Г., Пономаренко А.Т., Левентович И.Я., Котосонов А.С., Дьячковский Ф.С. // Тез. докл. II Всесоюз. науч.-техн. конф. по высоконаполненным композиционным материалам, развитию их производства и применению в народном хозяйстве. М., 1985. С. 26.
13. Галашина Н.М. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 4. С. 640.
14. Knunyantz N.N., Zhuk A.V., Oshmian V.G., Topolkaev V.A., Berlin A.A. // Makromol. Chem., Macromol. Symp. 1991. V. 44. P. 295.
15. Zhuk A.V., Knunyantz N.N., Topolkaev V.A., Oshmian V.G., Berlin A.A. // J. Mater. Sci. 1993. V. 28. P. 4595.
16. Gorbinova N.V., Knunyantz N.N., Topolkaev V.A., Manevich L.I., Oshmian V.G. // Mekhanika kompoz. mater. 1990. № 2. Р. 336.
17. Галашина Н.М., Недорезова П.М., Шевченко В.Г., Цветкова В.И., Клямкина А.Н., Чмутин И.А., Пономаренко А.Т., Дьячковский Ф.С. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 8. С. 1315.
18. Самсонов Т.В. Бор, его соединения и сплавы. Киев: Изд-во АН Украины, 1960. С. 205.

## The Effect of the Dispersion of Graphite and Boron Nitride on the Properties of Polymerization-Filled Compositions Based on Polypropylene

P. M. Nedorezova and V. I. Tsvetkova

Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,  
ul. Kosygina 4, Moscow, 117977 Russia

**Abstract**—The effect of the dispersion of graphite and boron nitride on the mechanical, electrophysical, and friction properties of polymerization-filled polypropylene-graphite and polypropylene-(boron nitride) compositions was studied. It was shown that a dramatic decrease in the dimensions of filler particles changes the properties of the composite material: strength increases, plasticity and anisotropy decrease, stability to thermooxidative degradation increases, and friction properties are improved. The above phenomena are related to an increase in adhesion interaction between filler particles and the polymer matrix.