

УДК 541.64:537.2

## ПОЛИМЕРИЗАЦИОННО НАПОЛНЕННЫЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИЕ КОМПОЗИЦИИ ПОЛИПРОПИЛЕН-ГРАФИТ, ПОЛУЧЕННЫЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫХ МЕТАЛЛОЦЕНОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

© 2004 г. П. М. Недорезова\*, В. Г. Шевченко\*\*, А. Н. Щеголихин\*\*\*,  
В. И. Цветкова\*, Ю. М. Королев\*\*\*\*

\*Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова  
Российской академии наук  
119991 Москва, ул. Косыгина, 4

\*\*Институт синтетических полимерных материалов  
им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук  
117393 Москва, Профсоюзная ул., 70

\*\*\* Институт биохимической физики им. Н.М. Эммануэля  
Российской академии наук,  
119991 Москва, ул. Косыгина, 4

\*\*\*\*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева  
Российской академии наук  
119991 Москва, Ленинский пр., 29

Поступила в редакцию 20.08.2003 г.  
Принята в печать 10.11.2003 г.

Методом полимеризационного наполнения с использованием высокоэффективных металлоценовых катализаторов получены электро- и теплопроводящие композиционные материалы полипропилен-графит с содержанием последнего 30–90 мас.%. Исследованы теплопроводность, электрические и механические свойства материалов. Показано, что графит оказывает заметное влияние на кристаллизационное поведение полимерной матрицы. Приводятся данные рентгеноструктурных исследований ПП и графита в композитах.

Введением в полимеры наполнителей получают материалы с сочетанием таких ценных свойств, как малая плотность, коррозионная стойкость, способность к переработке в изделия сложной формы, эластичность и т.п. Для получения композиционных материалов с высокими физико-механическими показателями на основе ПП необходимо, чтобы в последнем содержалось большое количество стереорегулярной фракции (93–98%). Обычно такие композиционные материалы изготавливают путем механического смешения наполнителя с изотактическим ПП. Основной недостаток метода смешения – неоднородность распределения наполнителя в полимерной матрице, особенно при высокой степени наполнения, которая необходима для достижения соответствующих электрофизических свойств материалов.

E-mail: pned@chph.ras.ru (Недорезова Полина Михайловна).

В работах [1, 2] был предложен способ получения композитов методом полимеризационного наполнения, обеспечивающий создание высокооднородных материалов путем полимеризации олефинов на поверхности каталитически активированных органических или неорганических наполнителей. Равномерное распределение наполнителя в полимерной матрице особенно важно для материалов со специальными свойствами. Был разработан оригинальный способ получения электро- и теплопроводящих полимеризационно наполненных композитов ПП-графит с использованием каталитической системы  $TiCl_4-(C_2H_5)_2AlCl$ , обеспечивающей синтез ПП на поверхности графита с высоким индексом изотактичности [3, 4].

Цель настоящей работы – исследование возможности получения электро- и теплопроводящих композиций ПП-графит методом полимеризационного наполнения путем активации поверхности на-

полнителя современными высокоэффективными металлоценовыми катализаторами (**МЦ**). Ряд особенностей гомогенных систем на основе стерически затрудненных *анса*-циркоценов определяет перспективность их широкого применения при разработке новых процессов и материалов. Такими особенностями являются высокая активность катализических систем, однородность активных центров и возможность путем варьирования состава, структуры и типа симметрии металлоценов направленно изменять основные свойства образующегося ПП – микроструктуру полимерной цепи и молекулярно-массовые характеристики [5–8]. Эти катализаторы позволяют путем гомополимеризации пропилена синтезировать материалы с различной температурой плавления и степенью кристалличности (от аморфного до высококристаллического) при низком содержании растворимых низкомолекулярных фракций. Возможность получения электро- и теплопроводящих материалов методом полимеризационного наполнения с использованием достаточно простых металлоценов  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  и  $\text{EtInd}_2\text{ZrCl}_2$  при полимеризации ряда олефинов была рассмотрена в работах [9–11].

В данной работе полимеризацию пропилена на поверхности графита проводили в среде жидкого мономера в присутствии изоспецифических МЦ: диметилсилиден-бис-(4-фенил-2-этил-инденил)дихлороциркония  $\text{Me}_2\text{Si}(4\text{-Ph-2EtInd})_2\text{ZrCl}_2$  (*рац*:*мезо* = 1:2) (**МЦ-1**), *рац*-диметилсилиден-бис-(4-фенил-2-метил-инденил)дихлороциркония *рац*- $\text{Me}_2\text{Si}(4\text{-Ph-2-MeInd})_2\text{ZrCl}_2$  (**МЦ-2**) и синдиоспецифического МЦ дифенилметилиден(цикlopентадиенил)(флуоренил)дихлороциркония  $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2$  (**МЦ-3**). Проведено исследование электропроводящих, теплофизических и деформационно-прочностных характеристик полученных композитов.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**МЦ-1** и **МЦ-3** синтезировали согласно методикам, описанным в работах [12, 13], **МЦ-2** был получен от фирмы “Boulder Co”.

Сокатализатором служил полиметилалюмоксан (**МАО**) фирмы “Witco”, который применяли в виде 10% -ного раствора в толуоле.

Использовали природный графит марки ЭУЗ-М с  $S_{уд} = 2 \text{ м}^2/\text{г}$  и искусственный графит марки МПГ-6 с  $S_{уд} = 3 \text{ м}^2/\text{г}$ .

Пропилен полимеризационной степени чистоты производства Московского нефтеперерабатывающего завода применяли без дополнительной очистки.

Полимеризацию в среде сжиженного мономера проводили в реакторе объемом 0.4 л, в режиме полного заполнения при давлениях, превышающих насыщающую упругость паров пропилена при температуре опыта. Скорость образования ПП в различные моменты времени определяли по количеству пропилена, вводимого дополнительно в ходе процесса для поддержания постоянного давления в реакционном аппарате. Для характеристики активности исследуемых систем 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 МЦ в единице объема реакционной смеси, моль/л.

Получение композиционного материала осуществляли следующим образом: графит засыпали в реактор, термовакуумировали, реактор заполняли жидким пропиленом, затем последовательно подавали необходимое количество МАО и МЦ. Содержание МАО в реакторе не превышало 0.7–1.7 г/л. Полимеризацию вели до необходимого содержания полимера в композите. При выгрузке из реактора материал представлял собой однородный порошок, содержащий частицы углеродного наполнителя, покрытого ПП.

Теплофизические характеристики образцов ПП и композита определяли на калориметре ДСК-7 (“Perkin Elmer”). Образцы массой 8–12 мг в закрытых алюминиевых капсулах нагревали в токе азота со скоростью 10 град/мин до 200°C, охлаждали со скоростью 10 град/мин, повторно нагревали со скоростью 10 град/мин и проводили кристаллизацию со скоростью 0.1 град/мин. Для расчета степени кристалличности ПП в качестве

**Таблица 1.** Полимеризация пропилена в среде жидкого пропилена с использованием катализитических МЦ-систем при введении в реакционную среду графита и в его отсутствие

Тип МЦ	Содержание графита, г	$T_{\text{пол.}}, ^\circ\text{C}$	[МЦ] $\times 10^7$ , моли	$\frac{\text{Al}}{\text{Zr}}$	Время опыта, мин	Выход, г	Содержание графита в композите, мас. %	Активность,
								$\frac{\text{кг ПП}}{\text{ммоль Zr ч}}$
МЦ-1	—	60	3.0	20000	45	33	—	420
МЦ-2	—	60	2.4	12000	32	40	—	315
МЦ-1	8	60	3.5	20000	40	28	28	77.8
МЦ-2	18	58	5	12700	30	50	36	140
МЦ-2	15	60	3.9	16350	25	30	50	93
МЦ-3	—	50	24	7300	18	17	—	80
МЦ-3	9.5	49	16	4300	40	28	34	20

стандартной теплоты плавления брали значение  $\Delta H_0 = 165 \text{ Дж/г}$  [14].

Электронно-микроскопические исследования порошков и низкотемпературных сколов пленок композитов выполняли на электронном микроскопе “Jeol JSM-35C”.

Рентгеноструктурные характеристики графита получали на компьютеризированном дифрактометре ДРОН-1.5 ( $\text{Cu}K_\alpha$ -излучение). Съемку образцов проводили на отражение.

При измерении удельного электрического сопротивления  $\rho_v$  использовали четырехзондовый метод.

Определение теплопроводности проводилось в Научно-исследовательском институте “Графит” методом стационарного теплового потока образцов композитов размером  $10 \times 10 \times 10 \text{ мм}^3$ .

Пленки композитов для проведения механических испытаний готовили путем прессования порошкообразного материала при температуре 190–210°C и давлении 150 атм, с последующим охлаждением под давлением со скоростью 20 град/мин. Деформационно-прочностные характеристики образцов измеряли на испытательной машине “Инстрон-1122”, используя образцы в виде лопаток (сечение 5, длина базы 35 мм).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 представлены сведения об условиях полимеризации, наблюдаемых средних скоростях процесса с использованием МЦ-1, МЦ-2 и МЦ-3, активированных МАО, и некоторых свойствах синтезируемых полимерных материалов.

Выбор данных МЦ обусловлен тем, что с использованием катализитических систем на их основе можно получить изотактический или синдиотактический ПП с широким набором молекулярно-массовых характеристик [6–8]. Известно, что введение алкильных заместителей в положение 2 и арильных в положение 4 инденильного лиганда *анса*-циркоцендихлоридов обеспечивает получение ПП с высокой изотактичностью и ММ [12]. Использование катализитических систем на основе МЦ-1 или МЦ-2 приводит к получению ПП с  $M_w$  до  $(1\text{--}2) \times 10^6$  и температурой плавления 158–163°C. Эти свойства обеспечивают получение ПП с высокими механическими характеристиками [8].

В присутствии МЦ-1 и МЦ-2, активированных МАО, были получены композиты с содержанием графита 28–90 мас.%. Максимальная активность характерна для катализитической системы МЦ-2/МАО, она составляла 140 кг ПП/ммоль Zr ч (1550 кг ПП/г Zr ч). При использовании катализитической системы на основе МЦ-1, представляющей собой смесь *рац*- и *мезо*-изомеров, выход несколько ниже. Важно отметить, что полученные значения в присутствии как МЦ-1, так и МЦ-2 на ~2 порядка выше значений активностей, наблюдавшихся при создании композиционных материалов на основе графита с использованием традиционных катализаторов Циглера–Натта (5–15 кг ПП/г Ti ч) [4, 15, 16].

На рис. 1 представлены кинетические кривые полимеризации пропилена на МЦ-2/МАО в присутствии и в отсутствие графита в реакционной среде. Видно, что введение графита приводит к

заметному увеличению скорости дезактивации катализитической системы.

В работе также исследована возможность получения композиционных материалов ПП–графит методом полимеризационного наполнения на синдиоспецифическом МЦ-3, активированном МАО (табл. 1).

Полимерные композиции ПП–графит на основе металлоценовых полимеров представляют собой однородные порошки серого цвета. Аналогичное наблюдение было сделано и в работе [10]. Отметим, что композиты на основе ПП, синтезированные на  $TiCl_4-(C_2H_5)_2AlCl$  [3, 4], даже при небольших степенях наполнения (6–9 мас.-%), представляют собой порошки черного цвета.

С помощью электронного микроскопа были исследованы порошки композиций, полученных как с использованием МЦ, так и по способу работы [3]. На рисунке 2а–2е представлены микрофотографии порошков исходного графита и композитов при разных увеличениях. Видно (рис. 2в–2д), что на поверхности частичек графита в композитах, созданных с помощью металлоценовых каталитических систем, видны островки полимера, растущего кустообразно (или по типу “цветная капуста”). В образце с 10000-кратном увеличением (рис. 2д) отчетливо видны отдельные столбики полимера. В отличие от этого в образце, полученном на  $TiCl_4-(C_2H_5)_2AlCl$  (рис. 2е), растущий полимер плотно покрывает поверхность графитовой частицы.

Разница в характере роста полимера на поверхности частичек графита объясняется чрезвычайно высокой активностью однородно распределенных активных центров гомогенных каталитических систем. Отметим, что ориентационные явления при полимеризации олефинов на поверхности напол-

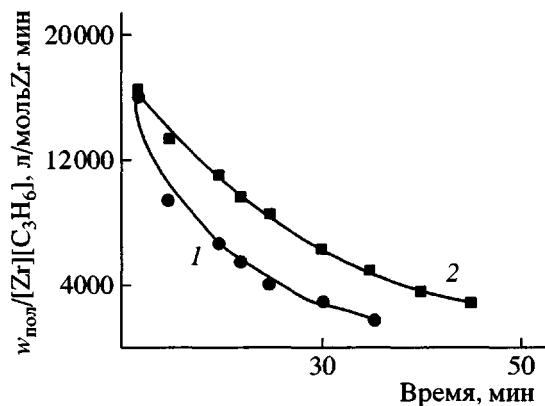


Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации пропилена в среде жидкого пропилена при использовании катализитической системы МЦ-2–МАО при введении в реакционную среду графита (1) и в его отсутствие (2). Температура полимеризации 60°C (условия полимеризации указаны в табл. 1).

нителей с закрепленными на ней металлокомплексными катализаторами наблюдали также в работах [17, 18]. Во всех случаях ориентация макромолекул направлена перпендикулярно к поверхности, очевидно, влияя на свойства наполненных материалов.

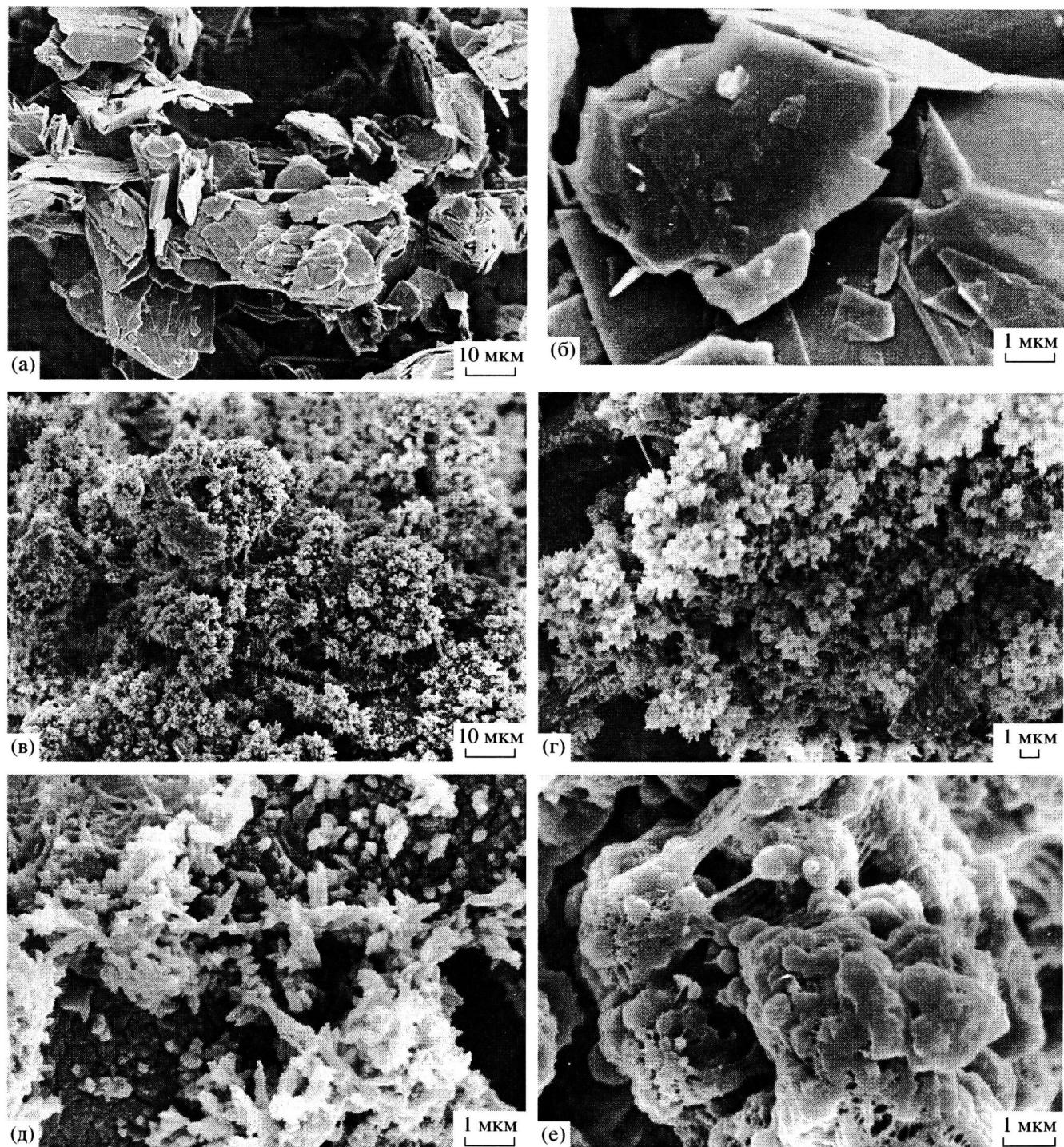
#### Рентгеноструктурные исследования

Было изучено влияние полимеризации пропилена в присутствии графита на изменение параметров кристаллической решетки последнего и размеров кристаллитов. Методом РСА обнаружено, что при взаимодействии частичек графита с компонентами МЦ каталитических систем и в дальнейшем в ходе полимеризации пропилена происходит уменьшение размера как самих частиц наполнителя, так и отдельных кристаллитов (табл. 2). Так, высота кристаллитов графита  $L_c$  составляет в композитах на основе металлоцено-

Таблица 2. Рентгенографические характеристики графита в композитах ПП–природный графит

Содержание графита, мас. %	ПП	$L_a$ , Å	$L_c$ , Å	$C$ , Å	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>
100	–	550	400	6.712	2.26
60	Изотактический*	520	320	6.716	2.26
50	»	430	320	6.704	2.27
34	»	430	280	6.720	2.26
34	Синдиотактический**	490	340	6.724	2.26
34	Изотактический***	430	350	6.738	2.26

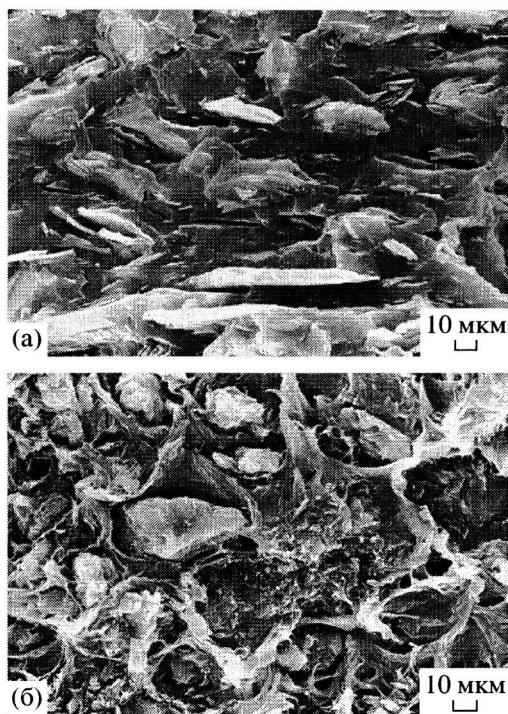
\* ПП получен с использованием МЦ-2/МАО, \*\* МЦ-3/МАО, \*\*\*  $TiCl_4-(C_2H_5)_2AlCl$ .



**Рис. 2.** Микрофотографии насcentных образцов композитов изотактический ПП–природный графит при различном увеличении: а, б – исходный графит, в–д композит металлоценовый изотактический ПП–графит (60 мас. % графита), е – композит изотактический ПП–графит (34 мас.% графита), получен с использованием системы  $TiCl_4-(C_2H_5)_2AlCl$ .

вого изотактического ПП всего 280 Å, в компози-  
тах на основе синдиотактического ПП – 340 Å  
(содержание графита 34 мас.-%). Соответствую-  
щий исходный размер кристаллитов графита до

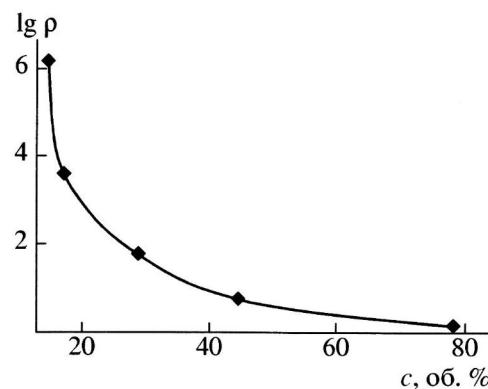
полимеризации 400 Å. Аналогичное явление на-  
блюдалось и при полимеризации пропилена в  
присутствии графита с использованием системы  
 $TiCl_4-(C_2H_5)_2AlCl$  [19, 20].



**Рис. 3.** Микрофотографии низкотемпературных сколов пленок композитов металлоценовый изотактический ПП–графит: а – композит с содержанием природного графита 30 мас. %, б – композит с содержанием искусственного графита 28 мас. %.

Диспергирование частиц графита в результате взаимодействия с компонентами каталитической системы и в ходе процесса полимеризационного наполнения обеспечивает высокую однородность распределения наполнителя в композите. Отметим, что параметр  $C$ , характеризующий высоту элементарной ячейки графита, в процессе полимеризации практически не меняется и составляет 6.7 Å (два слоя графита). Эти данные указывают на то, что соединений включения при обработке графита компонентами каталитической системы и в ходе полимеризации пропилена не образуется.

Однородное распределение наполнителя в объеме образца подтверждает и анализ микрофотографий композитов. На рис. 3 представлены микрофотографии низкотемпературных сколов пленок композитов на основе природного и искусственного графита. Как видно, практически каждая частица наполнителя окружена полимерной прослойкой, отсутствуют агрегаты графитовых частиц, типичных при получении композиционных материалов механическим смешением.



**Рис. 4.** Изменение электрического сопротивления  $\rho$  в зависимости от содержания графита  $c$  в композитах металлоценовый изотактический ПП–природный графит.

#### Электрические свойства и теплопроводность композитов

На рис. 4 и в табл. 3 представлены данные об удельном электрическом сопротивлении и коэффициенте теплопроводности пленок композитов. В зависимости от состава и типа графита удельное электрическое сопротивление изменяется от  $10^9$  до 70 Ом см. Величина порога протекания для композитов на основе природного графита составляет ~30 мас. %. Отметим, что для композитов, полученных с использованием каталитических МЦ-систем, порог протекания заметно выше, чем для композитов, полученных по способу, описанному в работе [3]. По мере увеличения содержания графита разница в проводимости становится меньше, однако и при высоком содержании графита отличие составляет около двух порядков. Как видно из табл. 3, на величину электрического сопротивления тип полимерной матрицы (изотактический или синдиотактический ПП) влияет мало.

Подтверждением однородности распределения графита в полимерной матрице так же, как это было показано для композиций ПП–графит, полученных с использованием системы  $TiCl_4-(C_2H_5)_2AlCl$  [21], является независимость удельного электрического сопротивления пластин от их толщины.

При использовании искусственного графита удельное электрическое сопротивление при содержании графита 30 мас. % составило  $10^9$  Ом/см, что на 3 порядка ниже, чем для соответствующих образцов на основе природного графита. Более

Таблица 3. Электро- и теплопроводящие свойства композитов изотактический ПП–природный графит

Тип МЦ	Содержание графита		$\rho_V$ , Ом см	$\lambda_{\perp}$	$\lambda_{\parallel}$
	мас. %	об. %		Вт/мК	
МЦ-1	28*	13.5	$10^{13}$	—	—
	30	14.7	$1.4 \times 10^6$	—	—
МЦ-2	34	17.1	$4 \times 10^3$	0.68	1.4
	50	28.6	$6.5 \times 10^2$	0.85	5.0
МЦ-3**	60	44.6	$(0.7-1.0) \times 10^2$	2.4	9.8
	90	78	1.5	9.3	61.3
	34	17.1	$1.1 \times 10^3$	—	1.93

Примечание.  $\lambda_{\perp}$  и  $\lambda_{\parallel}$  – значения коэффициентов теплопроводности в направлениях перпендикулярном и вдоль плоскости прессования образцов композитов.

\* Искусственный графит; \*\* синдиотактический ПП.

низкая проводимость образцов на основе искусственного графита наблюдалась и для композитов, полученных с традиционными катализаторами [21, 22]. Это различие связано с тем, что природный графит имеет чешуйчатую форму, а форма искусственного графита близка к сферической.

На рис. 5 и в табл. 3 представлены зависимости коэффициентов теплопроводности вдоль и перпендикулярно плоскости прессования от содержания природного графита в композитах, полученных с использованием МЦ катализаторов. Максимальный коэффициент теплопроводности достигает вдоль плоскости прессования 61 Вт/мК. Анизотропия теплопроводности изменяется от 2

до 6 при изменении степени наполнения от 30 до 90 мас. % .

#### Теплофизические свойства композитов

Методом ДСК исследованы теплофизические характеристики изучаемых полимеров и композитов и получены данные о температурах и теплотах плавления и кристаллизации (табл. 4). Особенно заметным оказалось влияние графита на кристаллизационное поведение композитов. Известно, что наполнители могут инициировать кристаллизацию полимерной матрицы, изменяя при этом морфологию полимера с образованием менее упорядоченных структур. В результате эффекта нуклеации размер кристаллитов уменьшается, что отражается на свойствах полимерного материала. Зародышобразующее действие в большей степени проявляется при использовании слоистых наполнителей (тальк, каолин, сажа) [23, 24].

В табл. 4 представлены данные о температурах и теплотах плавления и кристаллизации композитов ПП–графит. Как видно, увеличение содержания графита в композите до 60 мас.% приводит к небольшому уменьшению  $T_{пл}$  (160–158°C). Кристалличность металлоценового изотактического ПП как исходного, так и в композитах ПП–графит имеет высокие значения, и теплота плавления изменяется от 104 Дж/г ПП для чистого ПП до 118 Дж/г ПП для композита с содержанием графита 60 мас.%. Теплота плавления для образца композита, полученного по способу, приведенному в работе [3], с содержанием

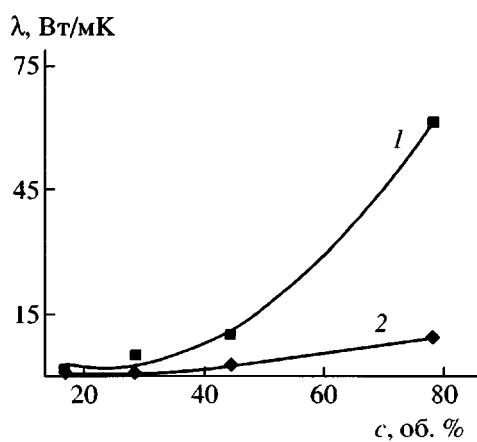


Рис. 5. Изменение теплопроводности  $\lambda$  в направлениях параллельном (1) и перпендикулярном (2) плоскости прессования в зависимости от содержания графита в композитах металлоценовый изотактический ПП–природный графит.

**Таблица 4.** Термофизические свойства композиций металлоценовый ПП–природный графит

ПП	Содержание графита, мас. %				Кристалличность, %						
		$T_{\text{пп}}^*$ , °C	$\Delta H_{\text{пп}}^*$ , Дж/г ПП			$T_{\text{кр}}^*$ , °C	$\Delta H_{\text{кр}}^*$ , Дж/г ПП		$T_{\text{пп}}^{**}$ , °C	$\Delta H_{\text{пп}}^{**}$ , Дж/г ПП	
Изотактический	-	160.8	103.9	63	115.0	-89.9	159	108	122.4	-89.6	
	36	159	110.6	67	124.0	-97.1	156.1	100	135.8	-98.4	
	50	158.5	115.2	69	124.6	-87.1	155.7	102	141.8	-72.7	
	60	159	117.0	70.9	130.5	-64.5	157.1	110	144.4	-58.8	
Синдиотактический	-	139	55.8	34	92.9	-31.8	134.8	45.2	106.6	-42.9	
	34	140	59.9	36	100.4	-28.6	136.2	44.0	116.5	-44.3	

\* Скорость нагревания насцентного полимера 10 град/мин, скорость охлаждения 10 град/мин.

\*\* Скорость нагревания полимера 10 град/мин, скорость охлаждения 1 град/мин.

природного графита 34 мас.% заметно ниже и составляет всего 86 Дж/г ПП.

Кривые плавления образцов композитов ПП–графит на основе металлоценовых изотактического и синдиотактического ПП представлены на рис. 6. Особенно заметно влияние графита на характер плавления синдиотактического ПП. Образец этого полимера в насцентном состоянии имеет два пика плавления – 128 и 139°C. Наличие двух пиков на термограммах является следствием полиморфизма синдиотактического ПП. Как видно из рисунка, в образце композита синдиотактический ПП–графит практически отсутствует низкотемпературный пик плавления, на основании чего можно предположить, что происхождение кристаллической фазы, соответствующей низкотемпературному пiku, связано с процессом формирования полимера на катализаторе.

В композитах на основе изотактического ПП при увеличении содержания графита до 60 мас.% температура кристаллизации возрастает со 110°C (исходный ПП) до 130°C (рис. 7). Значительное повышение температуры кристаллизации ПП в композите указывает на сильное зародышеобразующее действие графита. Увеличение температуры кристаллизации наблюдается и для образца на основе синдиотактического ПП (106°C для исходного полимера и 116°C для композита с содержанием графита 34 мас.%).

#### Деформационно-прочностные свойства композитов

В табл. 5 представлены данные по деформационно-прочностным свойствам композитов ПП–графит, синтезированных с использованием МЦ-катализаторов. Вследствие узкого ММР, одно-

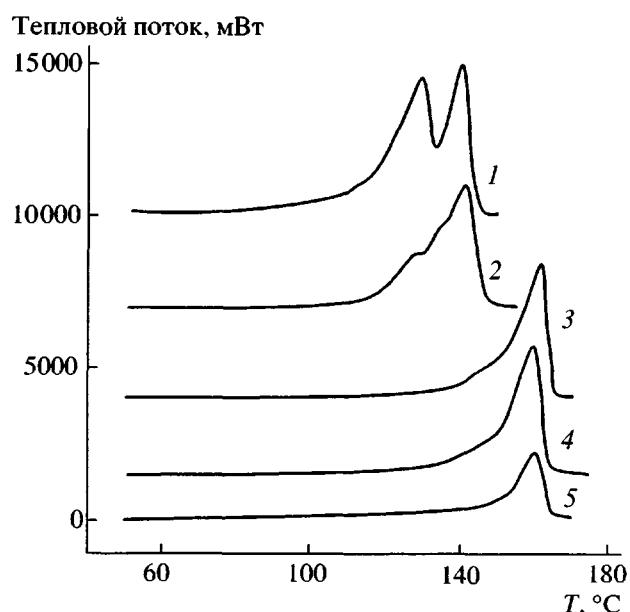


Рис. 6. Кривые плавления по данным ДСК: 1 – для синдиотактического ПП, 2 – композит синдиотактический ПП–природный графит (34 мас. %), 3 – металлоценовый изотактический ПП; 4, 5 – композиты металлоценовый изотактический ПП–природный графит с содержанием графита 30 (4) и 50 мас. % (5).

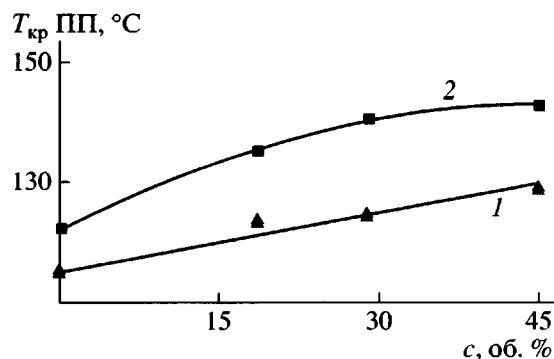


Рис. 7. Изменение температуры кристаллизации в зависимости от содержания графита  $c$  в композитах металлоценовый изотактический ПП–природный графит. Скорость охлаждения 10 (1) и 1 град/мин (2).

родности, низкого содержания низкомолекулярных нерегулярных фракций металлоценовый изотактический ПП характеризуется высокой кристалличностью, что проявляется прежде всего в повышенном значении модуля упругости. Заметное увеличение кристалличности ПП наблюдается и в композитах ПП–графит (табл. 5), что можно связать с усиливающим эффектом наполнителя [25]. Модуль упругости при повышении содержания графита в композите изменяется с 1800 МПа (для исходного металлоценового ПП) до 4300 МПа (при содержании графита 60 мас.%).

Величина предела текучести  $\delta_t$  мало чувствительна к содержанию графита и при увеличении последнего до 50 мас.% изменяется от 35 до 28 МПа. Известно, что концентрационная зависимость  $\delta_t$  наполненных полимеров зависит от адгезионной связанности компонентов. В композитах

ПП–графит, полученных в работах [3, 21], было отмечено практически полное отсутствие изменения  $\delta_t$  от содержания графита, что указывало на высокую адгезию к наполнителю, которая препятствует отслоению матрицы при деформации материала. Результаты, полученные в данной работе, также свидетельствуют о достаточно высокой адгезии металлоценового ПП к графиту.

Введение графита в ПП-матрицу приводит к резкому уменьшению разрывного удлинения (табл. 5). Все синтезированные композиты разрушаются квазихрупко или хрупко. Такого типа зависимости являются типичными для композитов, наполненных слоистыми наполнителями в условиях повышенного адгезионного взаимодействия [21, 22, 26].

Микрофотографии поверхности низкотемпературного скола образцов композитов на рис. 3 демонстрируют преимущественно когезионное разрушение и сохранение адгезионной связанности частиц графита с ПП.

Использование в качестве полимерной матрицы синдиотактического ПП приводит к получению материала с меньшим модулем упругости и разрывной прочностью. Так как синдиотактический ПП обладает более высокой эластичностью и более высокой ударной прочностью [8], можно ожидать, что и композиты на его основе будут иметь те же преимущества по сравнению с композитами на основе изотактического ПП.

Таким образом, метод полимеризационного наполнения, основанный на использовании современных гомогенных МЦ-катализаторов, обеспе-

Таблица 5. Механические свойства композитов ПП–природный графит ( $v_{раст} = 50$  мм/мин)

ПП	Содержание графита, мас. %	Кристалличность ПП, % (рентген)	$\sigma_p$ , МПа	$E$ , МПа	$\varepsilon_p$ , %
Изотактический*	–	64	37	1800	590
Изотактический**	–	65	28	1800	130
Изотактический*	28 (искусственный графит)	–	33	2060	7.8
	30	70	35	2500	5.0
Изотактический**	36	67	33	2930	5.7
	50	61	28	3400	3.2
	60	–	26	4300	2.3
Синдиотактический***	–	34	18	700	310
	34	34	20	1370	4.7

\* ПП получен с использованием МЦ-1/МАО, \*\* МЦ-2/МАО, \*\*\* МЦ-3/МАО.

чивает высокоэффективный способ получения электро- и теплопроводящих композиций ПП-графит.

Авторы выражают благодарность И.Л. Дубниковой и А.Я. Горенбергу за микроскопические исследования образцов композитов, Л.М. Бучневу за исследование теплопроводящих свойств, Д.П. Шашкину за рентгеноструктурный анализ ПП, В.А. Оптову за подготовку пленок композитов, Д.А. Леменовскому за предоставление образцов металлоценовых катализаторов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Костандов Л.А., Ениколопов Н.С., Дьячковский Ф.С., Новокшонова Л.А., Гаврилов Ю.А., Кудинова О.И., Маклакова Т.А., Акопян Л.А., Брикеништейн Х.-М.А. А. с. 763379 СССР // Б.И. 1980. № 34. С. 129.
2. Дьячковский Ф.С., Новокшонова Л.А. // Успехи химии. 1984. Т. 11. № 2. С. 200.
3. Ениколопян Н.С., Галашина Н.М., Шевченко В.Г., Недорезова П.М., Филиппов 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.
4. Галашина Н.М., Недорезова П.М., Цветкова В.И., Дьячковский Ф.С., Ениколопян Н.С. // Докл. АН СССР. 1984. Т. 273. № 3. С. 622.
5. Brinzingier H.H., Fisher D., Mulhaupt R., Rieger B., Waymouth R. // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1995. V. 34. P. 1143.
6. Metallocene-Based Polyolefins // Ed. by Scheirs J., Kaminsky W. Berlin: Wiley, 2000. V. 1-2.
7. Цветкова В.И. // Высокомолек. соед. С. 2000. Т. 42. № 11. С. 1954.
8. Недорезова П.М., Цветкова В.И., Аладышев А.М., Савинов Д.В., Клямкина А.Н., Оптов В.А., Леменовский Д.А. // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 4. С. 595.
9. Kaminsky W., Zielonka H. // Polymers for Advanced Technologies. 1993. V. 4. P. 415.
10. Pluta M., Alexandre M., Blacher S., Dubois Ph., Jerome R. // Polymer. 2001. V. 42. № 22. P. 9293.
11. Alexandre M., Pluta M., Dubois Ph., Jerome R. // Macromol. Chem. Phys. 2001. № 11. P. 2239.
12. Spaleck W., Kuber F., Winter A., Rohrmann J., Bochmann B., Antberg M., Dolle V., Paulus E.F. // Organometallics. 1994. V. 13. № 3. P. 954.
13. Razavi A., Atwood J.L. // J. Organomet. Chem. 1993. V. 459. № 1-2. P. 117.
14. Вундерлих Б. Физика макромолекул. М.: Мир, 1979. Т. 2.
15. Недорезова П.М., Цветкова В.И., Дубникова И.Л., Дьячковский Ф.С. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 10. С. 1637.
16. Галашина Н.М. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 4. С. 640.
17. Новокшонова Л.А., Распов Л.Н., Руссиян К.Н., Кудинова О.И., Маклакова Т.А., Дьячковский Ф.С. // Докл. АН СССР. 1975. Т. 224. № 2. С. 384.
18. Thune P.C., Loos J., Weingarten U., Muller F., Kretschmer W., Kaminsky W., Lemstra P.J., Niemantsverdriet H. // Macromolecules. 2003. V. 36. № 5. P. 1440.
19. Недорезова П.М., Саратовских С.Л., Колбагин И.В., Цветкова В.И., Бабкина О.Н., Дьячковский Ф.С. // Кинетика и катализ. 1990. Т. 31. № 1. С. 174.
20. Nedorezova P.M., Galashina N.M., Tsvetkova V.I., Sukhova T.A., Saratovskikh S.L., Babkina O.N., Dyachkovskii F.S. // Eur. Polym. J. 1996. V. 32. № 9. P. 1161.
21. 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.
22. Недорезова П.М., Цветкова В.И. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 3. С. 462.
23. Pukanszky B., Belina K., Rockenbauer A., Maurer F.H. // Composites. 1994. V. 25. № 3. P. 205.
24. Mucha M., Marszalek J., Fidrych A. // Polymer. 2000. V. 41. № 11. P. 4137.
25. Дубникова И.Л., Кедрина Н.Ф., Соловьева А.Б., Тимофеева В.А., Рожкова Н.Н., Ерина Н.А., Зархина Т.С. // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 3. С. 468.
26. Дубникова И.Л., Кедрина Н.Ф., Соловьева А.Б., Рожкова Н.Н., Чмутин И.А., Пономаренко А.Т., Баранов А.О., Ляпунова М.А. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 2. С. 324.

## Polymerizationally Filled Conducting Polypropylene–Graphite Composites Prepared Using Highly Efficient Metallocene Catalysts

P. M. Nedorezova\*, V. G. Shevchenko\*\*, A. N. Shchegolikhin\*\*\*,  
V. I. Tsvetkova\*, and Yu. M. Korolev\*\*\*\*

\*Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,  
ul. Kosygina 4, Moscow, 119991 Russia

\*\*Enokolopov Institute of Synthetic Polymeric Materials, Russian Academy of Sciences,  
Profsoyuznaya ul. 70, Moscow, 117393 Russia

\*\*\*Emmanuel Institute of Biochemical Physics, Russian Academy of Sciences,  
ul. Kosygina 4, Moscow, 119991 Russia

\*\*\*\*Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences,  
Leninskii pr. 29, Moscow, 119991 Russia

**Abstract**—Current- and heat-conducting polypropylene–graphite composites containing 30–90% graphite were synthesized using highly efficient metallocene catalysts. Thermal conductivity and electrical and mechanical properties of the as-synthesized materials were studied. It was shown that the graphite noticeably affects the crystallization behavior of a matrix polymer. The X-ray data on PP and graphite in composites are presented.