

# ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИПРОПИЛЕНА И УГЛЕРОДНЫХ НАНОРАЗМЕРНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ.

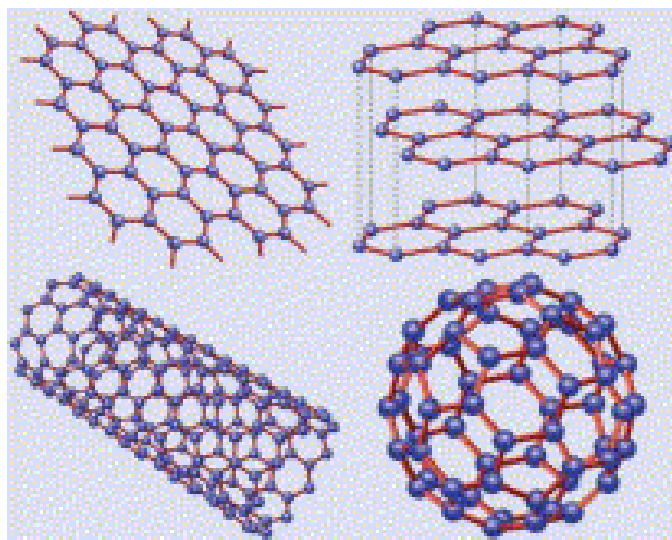
Польщиков С.В., Недорезова Т.М., Комкова О.М.,  
Клямкина А.Н., Аладышев А.М., Шевченко В.Г.,  
Мурадян В.Е.

ИХФ РАН, ИСТМ РАН, ИПХФ РАН, ИБХФ РАН

**Цель работы** - создание новых многофункциональных композиционных материалов на основе ПП с различной микроструктурой полимерной цепи (изотактического и синдиотактического) и нанокремниевых наполнителей различного типа.

Композиционные материалы получали методом полимеризации *in situ* в среде жидкого пропилена в присутствии высокоэффективных металлоценовых катализаторов.

Были использованы нанонаполнители, отличающиеся коэффициентом формы и размерностью: графеновые нанопластины (ГНП), фуллерены, нанодисперсный графит.

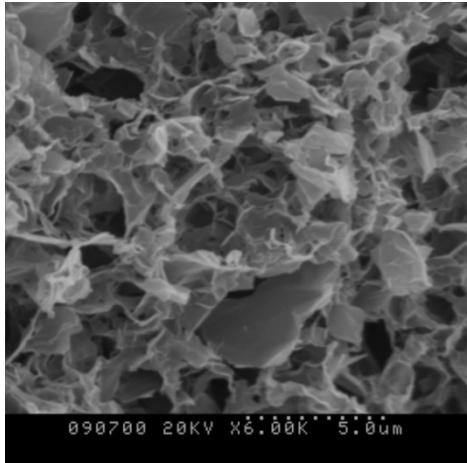


Особое внимание уделено получению и исследованию композитов на основе ГНП.

# Характеристика наполнителей

## Графеновые нанопластины (ГНП)

СЭМ микрофотография  
исходных ГНП



$$d_{002} = 4.73 \text{ \AA}$$
$$L_c = 11.27 \text{ \AA} = 1.1 \text{ нм}$$

$$S_{уд} = 230 \text{ м}^2/\text{г}$$

Данные КР  
спектроскопии

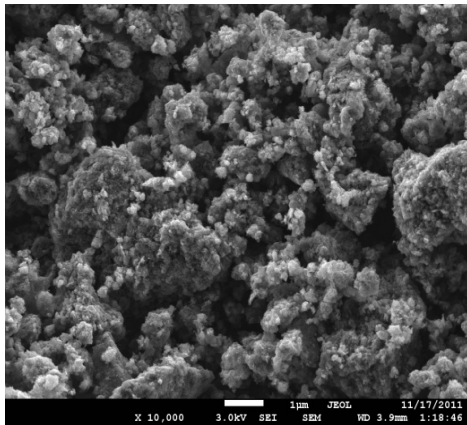
$$L_a = 2.4 \times 10^{-10} \times \lambda^4 \times I_G/I_D = 45 \text{ нм}$$

$$L_a/L_c \approx 40$$

Число графеновых слоев - 3 - 5

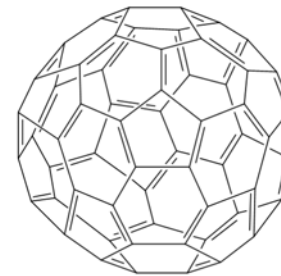
## Нанодисперсный графит (НГ)

СЭМ микрофотография НГ



$$d_{002} = 3,35 \text{ \AA}$$
$$L_c = 90 \text{ \AA}$$
$$S_{уд} = 480 \text{ м}^2/\text{г}$$

## Смесь фуллеренов C<sub>60</sub>/C<sub>70</sub>



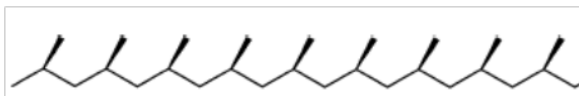
Содержание фуллеренов  
C<sub>70</sub> в смеси C<sub>60</sub>/C<sub>70</sub> ~13%.

$$d = 1-3 \text{ нм}$$

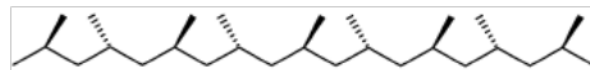
Смесь получена электродуговым испарением  
графитовых электродов.

Средний размер частиц НГ ≈ 100 нм

# Каталитические системы

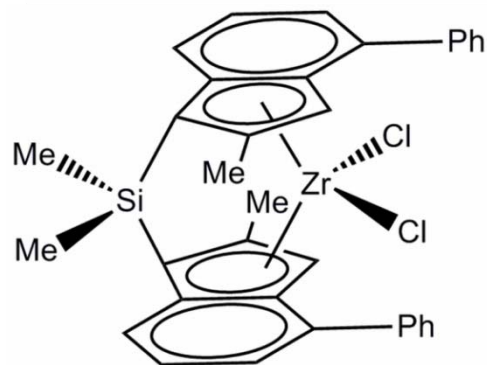


Матрица 1  
Изотактический ПП  
(ИПП)



Матрица 2  
Синдиотактический ПП  
(СПП)

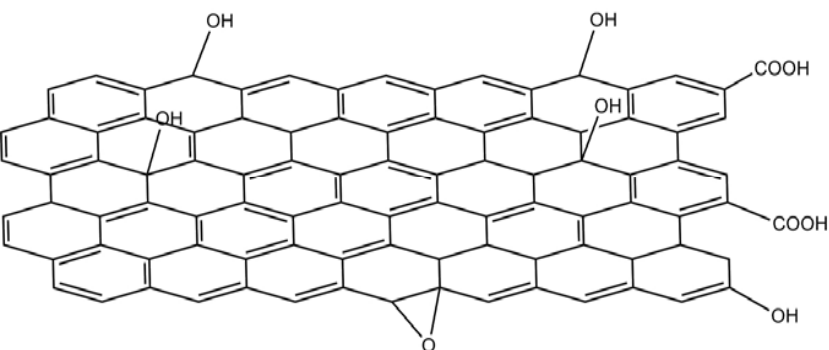
МЦ-1



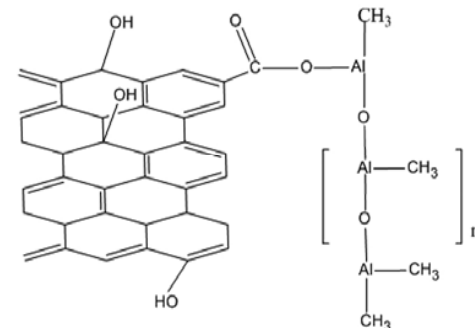
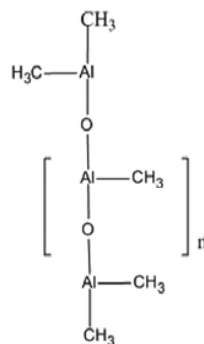
$m\text{mmm} \approx 92\%$

Кристалличность - 65%

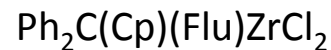
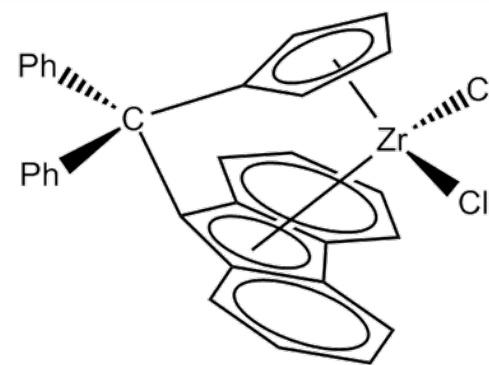
$\text{MM} = (500\text{-}700) \cdot 10^3$  моль/г



+



МЦ-2



$r\text{rrr} \approx 82\%$

Кристалличность - 34%

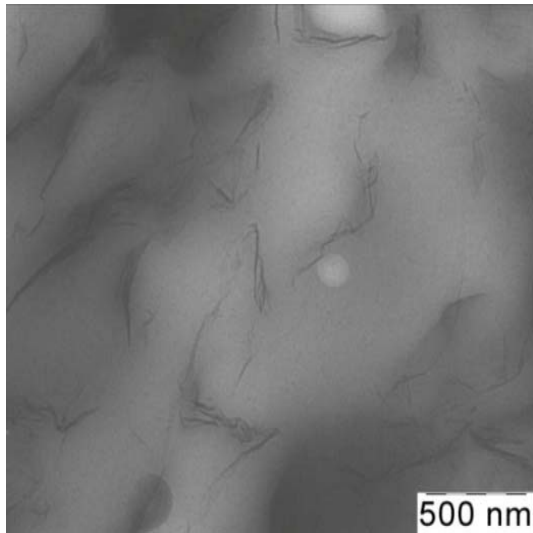
$\text{MM} = (300\text{-}400) \cdot 10^3$  моль/г

# Получение композитов в массе пропилена, 60°C

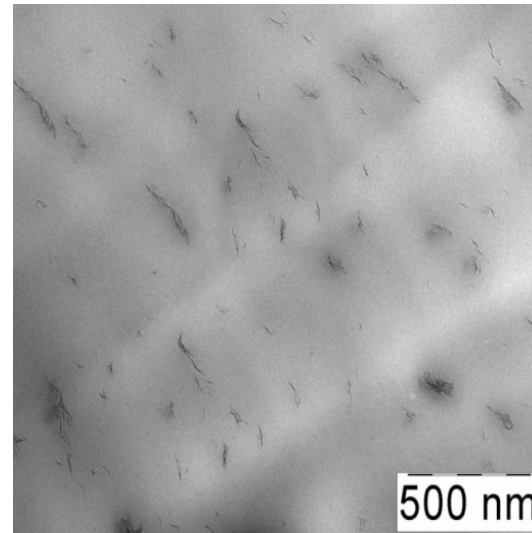
$Zr = (2-5)10^{-7}$  моль,  $Al/Zr = 12000-16000$  для МЦ-1/МАО,  
 $Zr = (1.0-1.2)10^{-6}$  моль,  $Al/Zr = 4000-5500$ , для МЦ-2/МАО.

Образец	МЦ-1/МАО		МЦ-2/МАО	
	Активность кгПП/ммольZr · час	$D_{998}/D_{973}$	Активность кгПП/ммольZr · час	$D_{870}/D_{1155}$
-	380	0.9	22	0.72
ГНП (исходные)	70-110	0.89	-	
ГНП (обработка ультразвуком 20 минут)	30-44	0.87	18-25	0.70
ГНП (обработка ультразвуком 60 минут)	20-40	0.88	-	
НГ	70-115	0.88	19	
Фуллерен	20-26	0.9	13-17	0.71

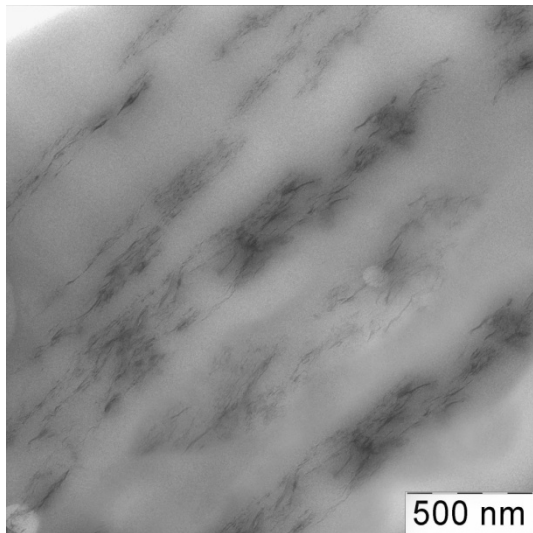
# Микрофотографии композиционных материалов, полученные ТЭМ



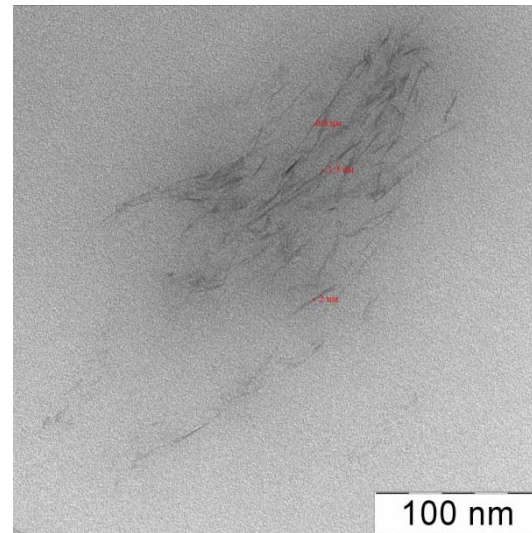
а) ИПТП/ГНП (1.1 %об.)



б) ИПТП/ГНП УЗ 20 мин(0.8 %об.)



в) ИПТП/ГНП УЗ 60 мин (0.1 %об.)

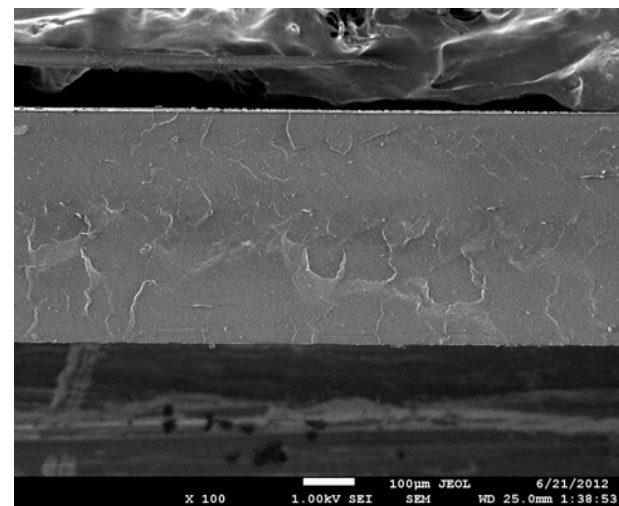
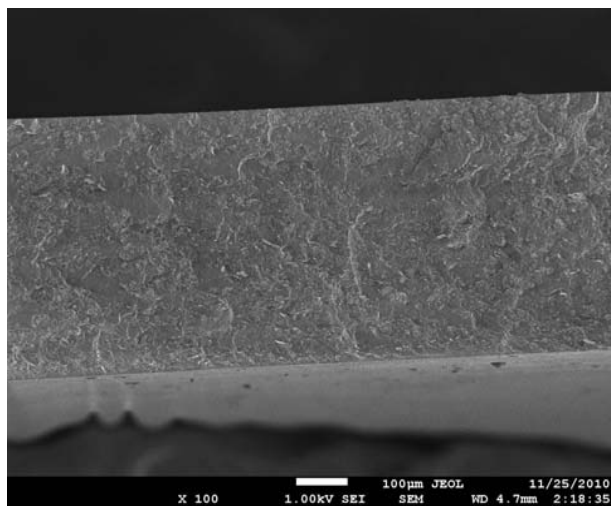
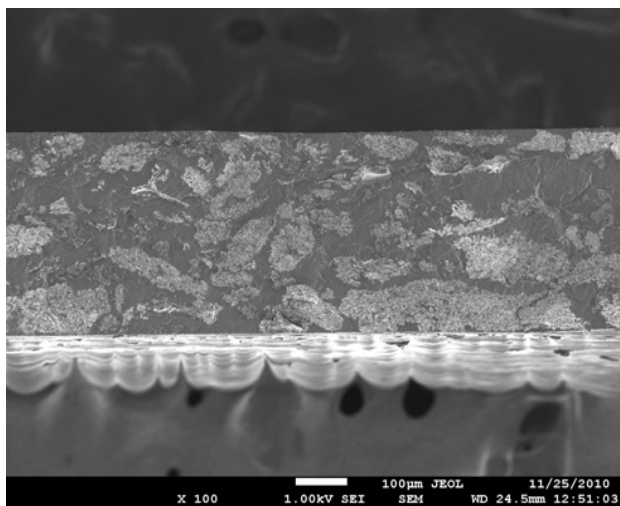


# СЭМ-микрофотографии сколов пленок нанокompозитов

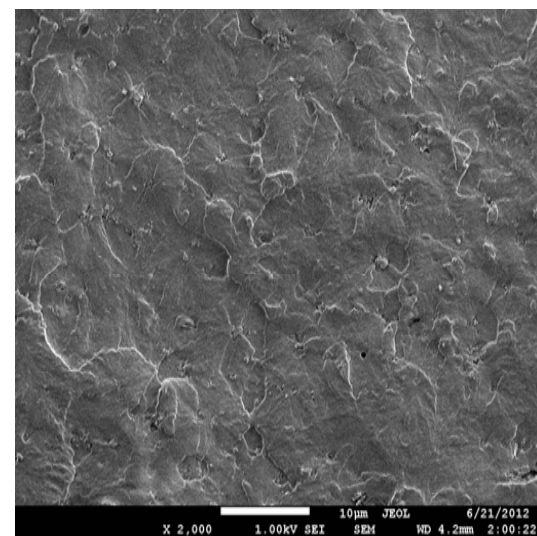
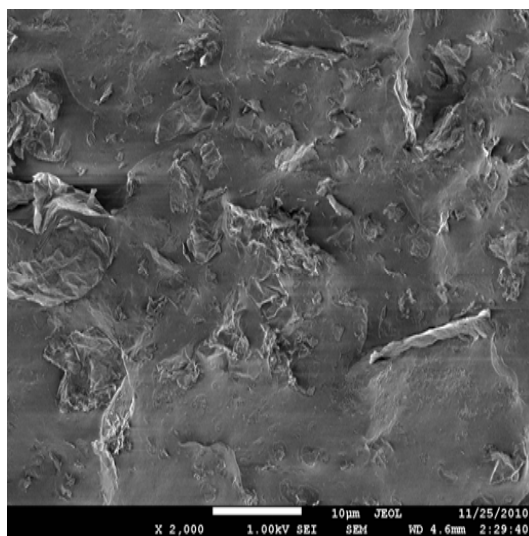
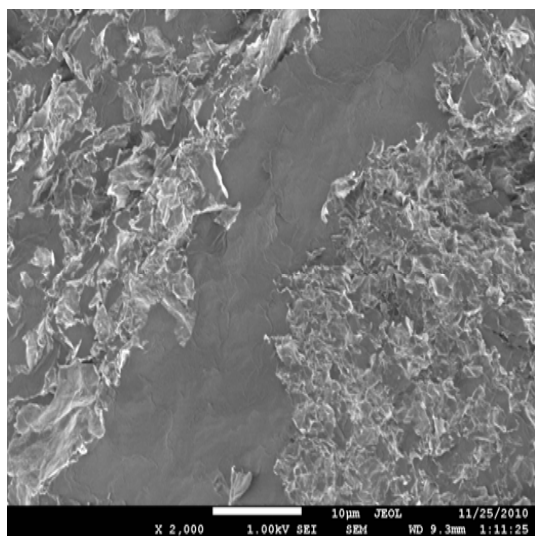
а) ИПП/ГНП (1.1%об.)

б) ИПП/ГНП УЗ (0.8%об.)

в) СПП/ГНП УЗ (0.7%об.)



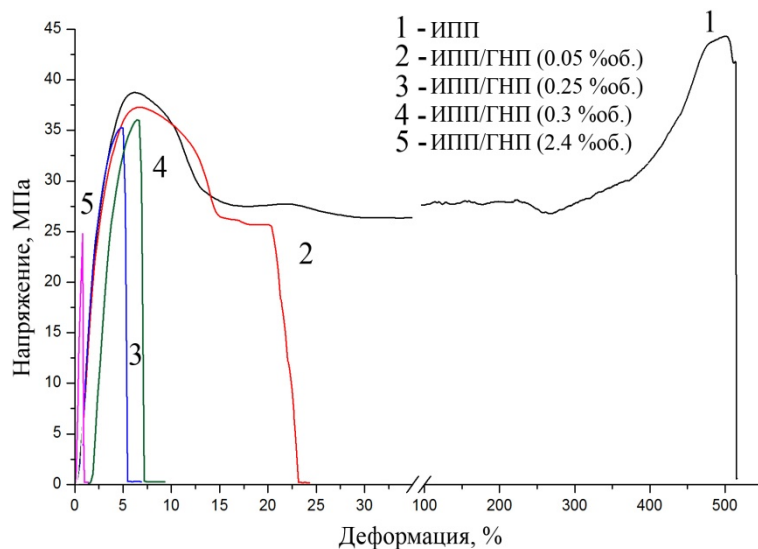
X100



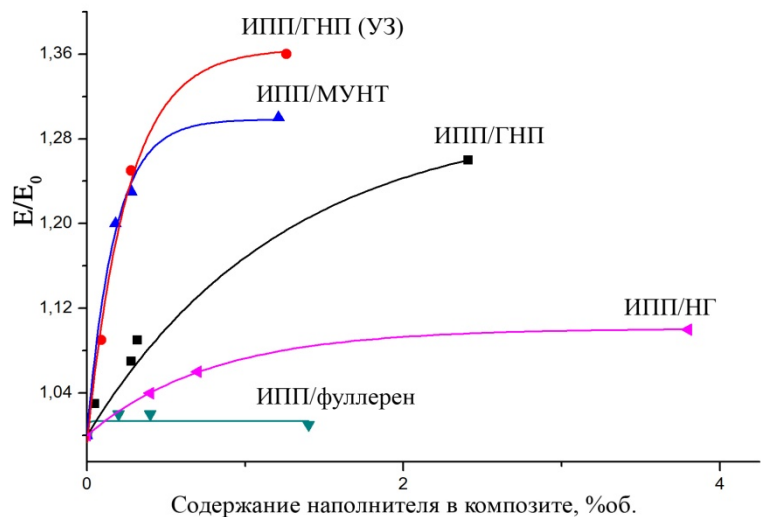
X2000

# Механические свойства

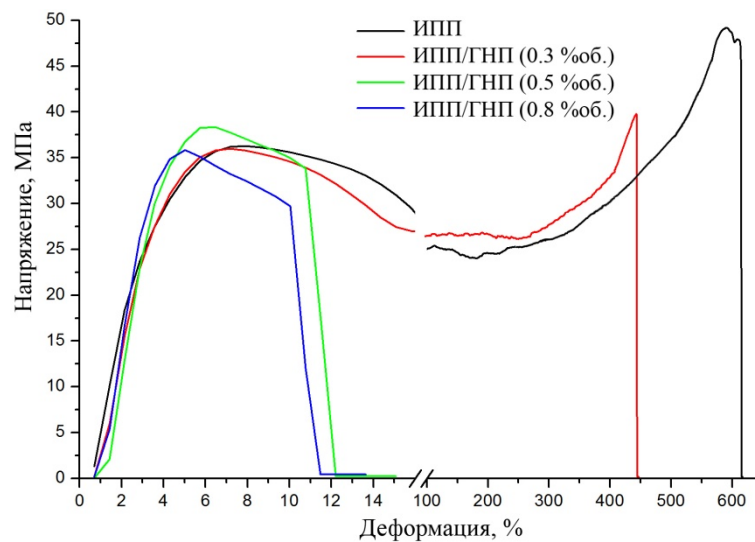
а) ИПП/ГНП



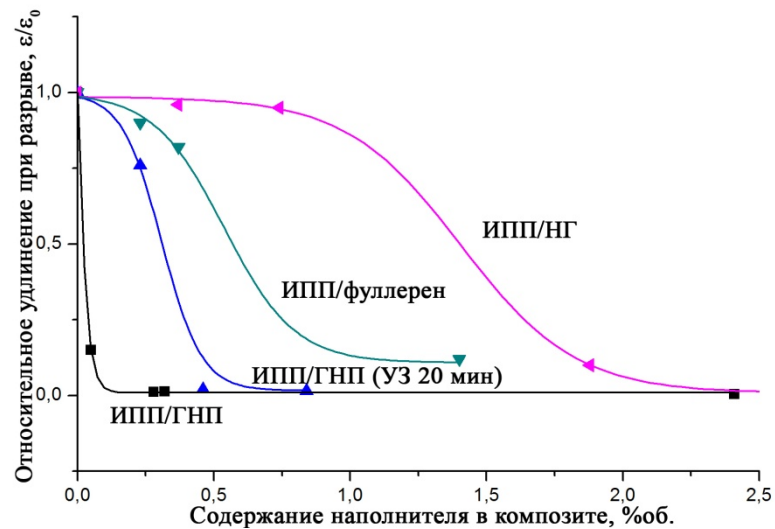
Относительный модуль упругости



б) ИПП/ГНП УЗ

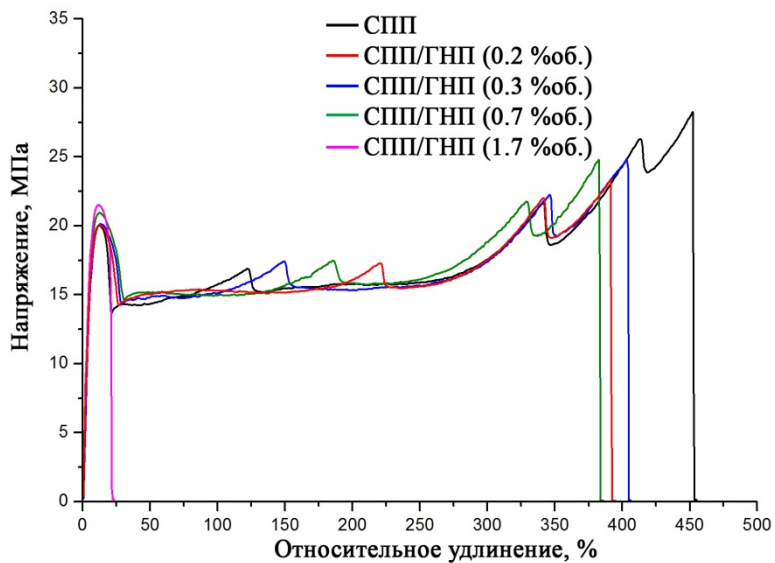


Относительное удлинение при разрыве

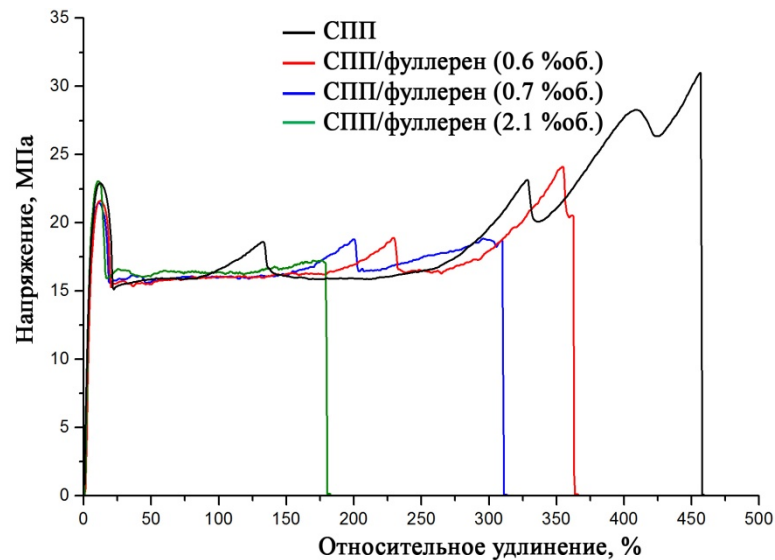




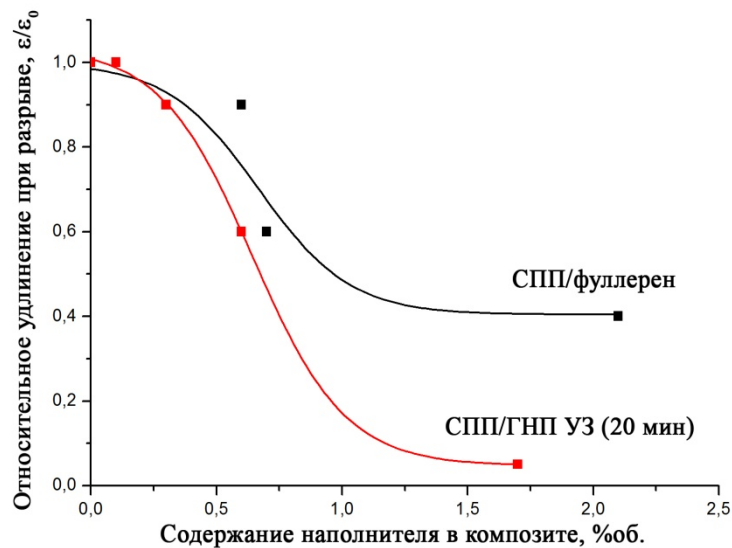
**а) СПП/ГНП УЗ**



**б) СПП/фуллерен**

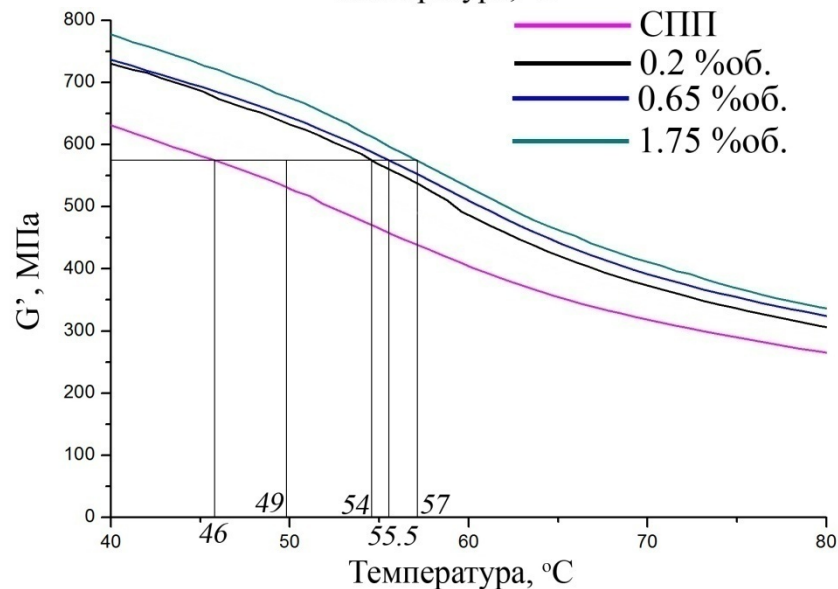
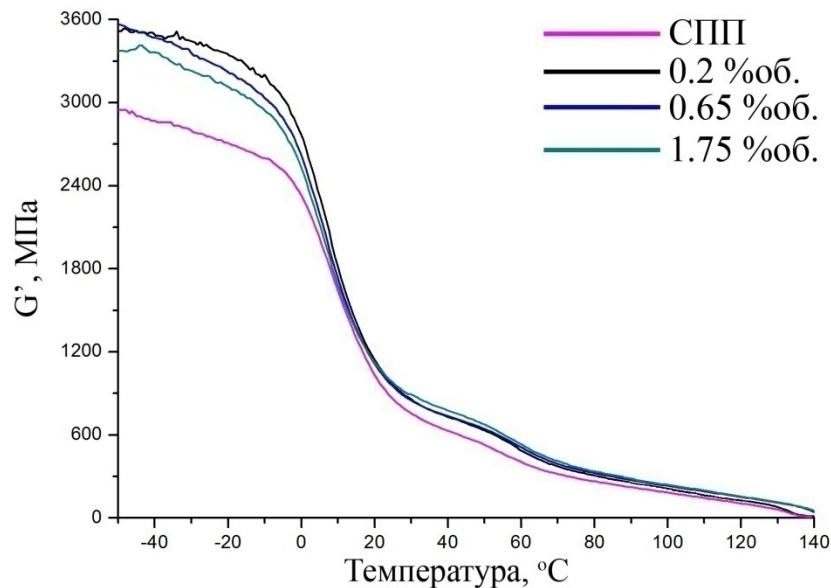


**Относительное удлинение**

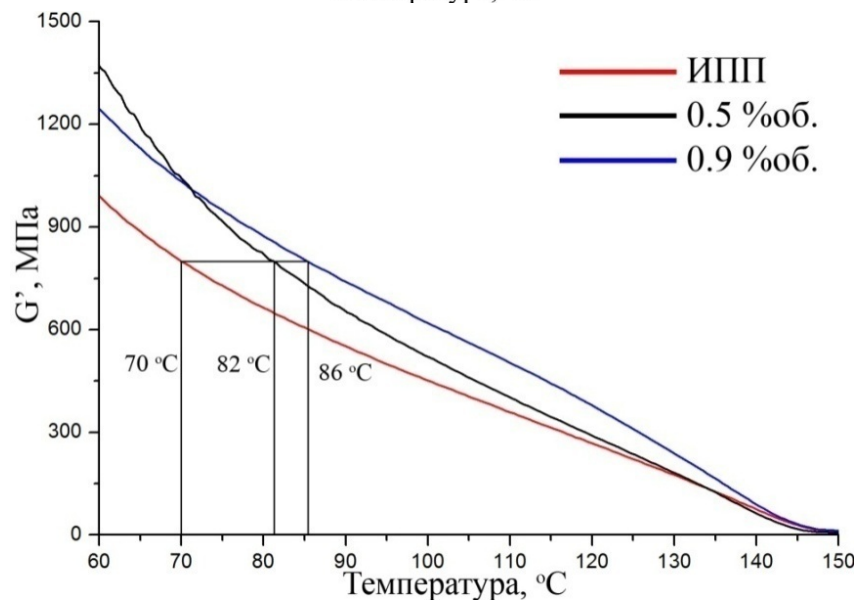
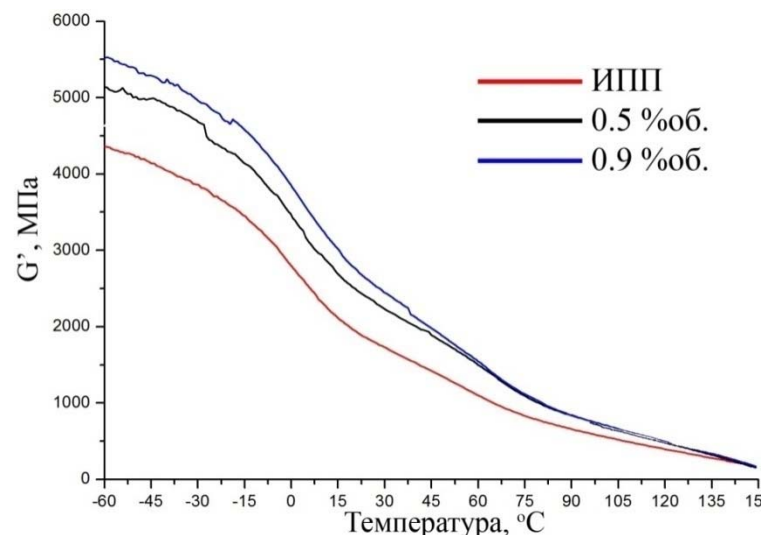


# Динамические механические свойства

## СТПП/ГНП



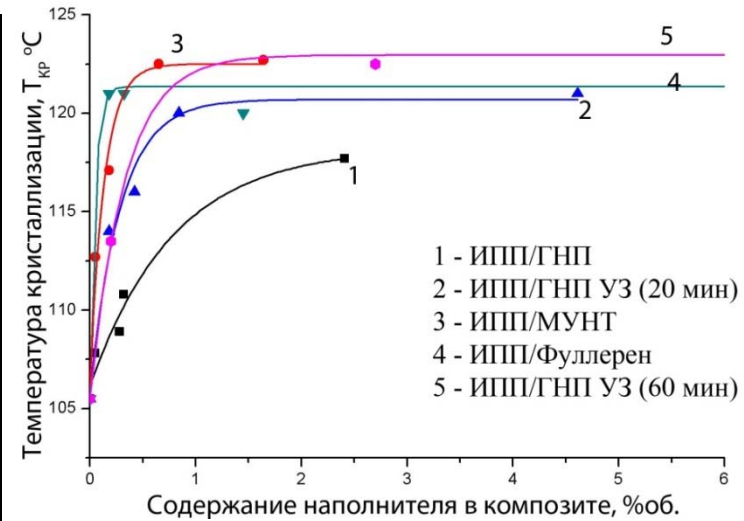
## ИПП/ГНП



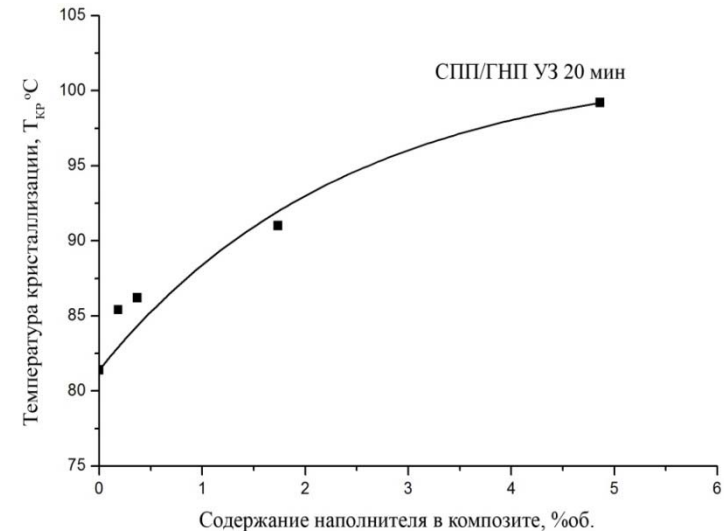
Для композитов на основе ИПП и СТПП значения динамического модуля, соответствующие показателям ненаполненного полимера, сдвигаются в область более высоких температур.

# Теплофизические свойства (ДСК)

Содержание наполнителя в композите, % об	$T_{пл}^1$ (°C)	$\Delta H_{пл}^1$ (Дж/гПП)	Кристалличность, %	$T_{кр}$ (°C)	$T_{пл}^2$ (°C)
<b>ИПП</b>					
-	159.8	108.8	66	105.5	154.6
<b>ГНП</b>					
0.05	159.5	107.3	65	107.8	157.9
0.3	158.7	107.0	65	108.9	158.6
2.4	157.0	102.0	62	117.7	155.5
<b>ГНП УЗ</b>					
0.25	157.2	102.0	62	114.4	155.5
0.9	158.6	102.0	62	119.6	156.2
4.6	157.2	96.0	58	120.4	154.4
<b>Фуллерен</b>					
0.25	158	101.7	62	121.4	156.4
0.4	157.8	104.0	63	120.9	156.1
8.3	157.3	99.2	60	123.0	155.5
<b>НГ</b>					
5	159.0	99.0	60	120.3	157.9

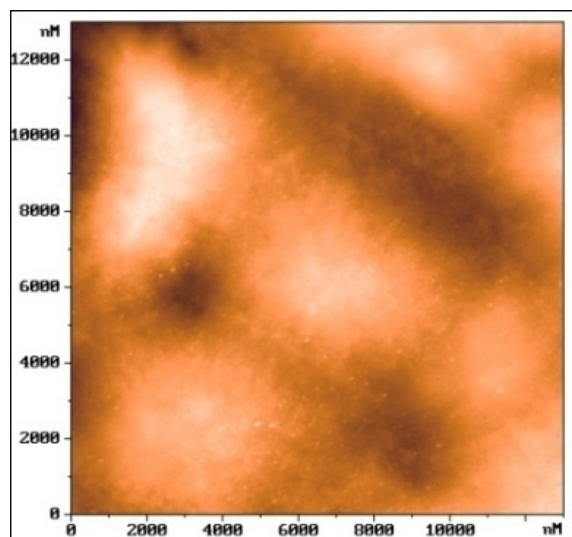


Зависимость температуры кристаллизации ИПП от степени наполнения композита

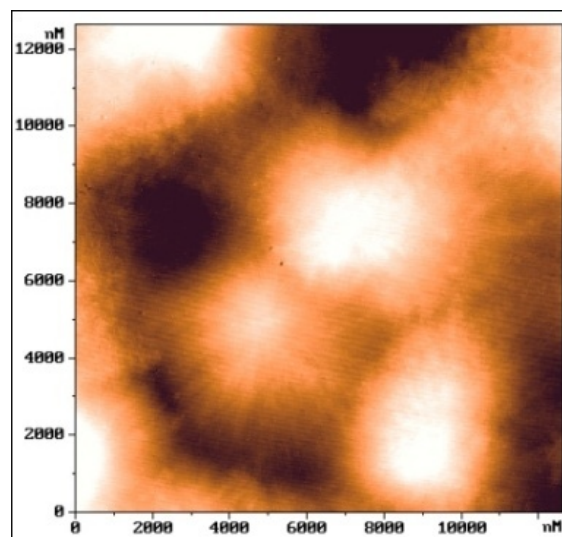


Зависимость температуры кристаллизации СПП от степени наполнения ГНП УЗ.

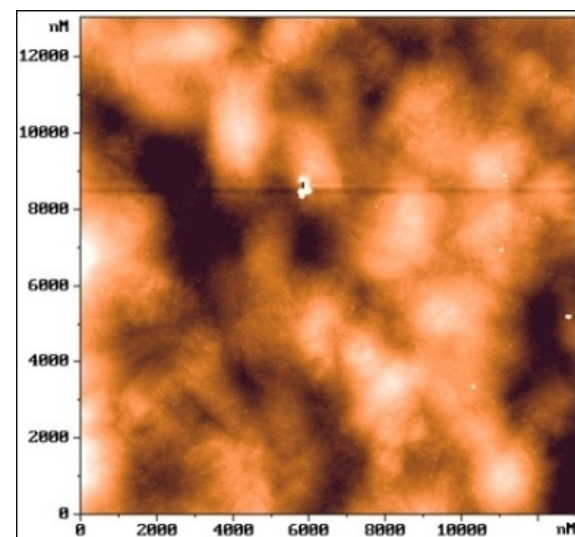
# Атомно-силовая микроскопия пленок



а - ИПТТ



б - ИПТТ/ГНП (0.2 %об.)



в - ИПТТ/ГНП (2.4 %об.)

# Термогравиметрический анализ композитов (воздух)

## ИППП/ГНП УЗ (60 мин)

Содержание %об.	$T_{\max}$ °C
0	337
0.1	399
1.3	402
2.1	405

## ИППП/фуллерен

Содержание %об.	$T_{\max}$ °C
0	337
0.2	344
0.4	354
1.4	406

## ИППП/НГ

Содержание %об.	$T_{\max}$ °C
0	337
0.4	338
0.8	348
2.2	373

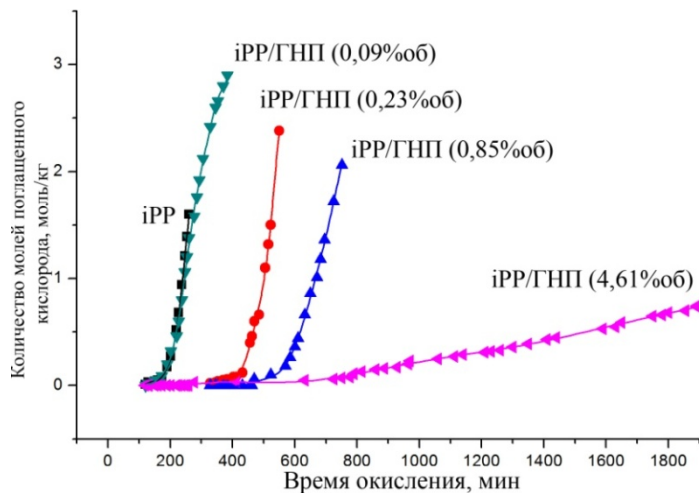
## СТПП/фуллерен

Содержание %об.	$T_{\max}$ °C
0	328
0.6	356
0.7	357
2.1	415

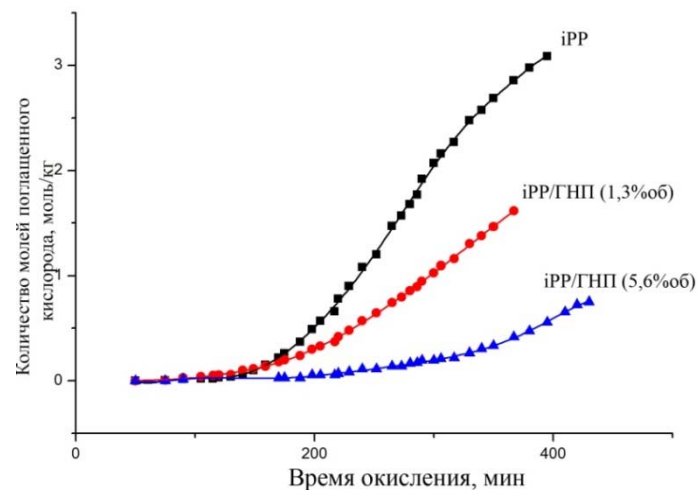
## СТПП/ГНП УЗ (20 мин)

Содержание %об.	$T_{\max}$ °C
0	328
0.3	370
1.7	378
4.9	389

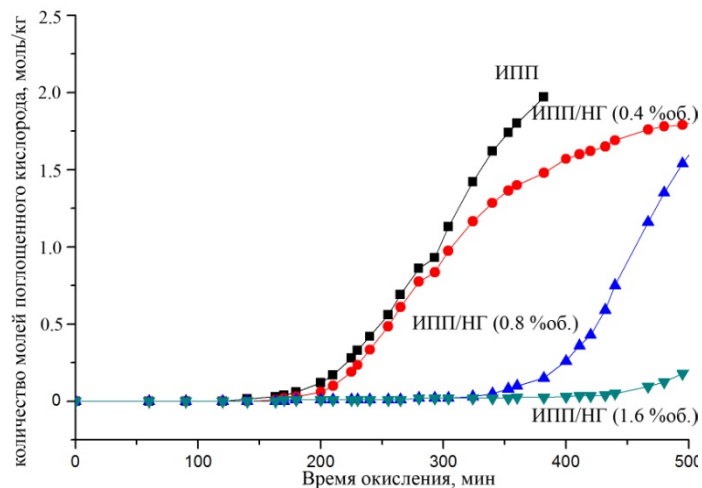
# Термоокислительная деструкция композитов (130 °C, O<sub>2</sub> - 300 мм Hg)



а)



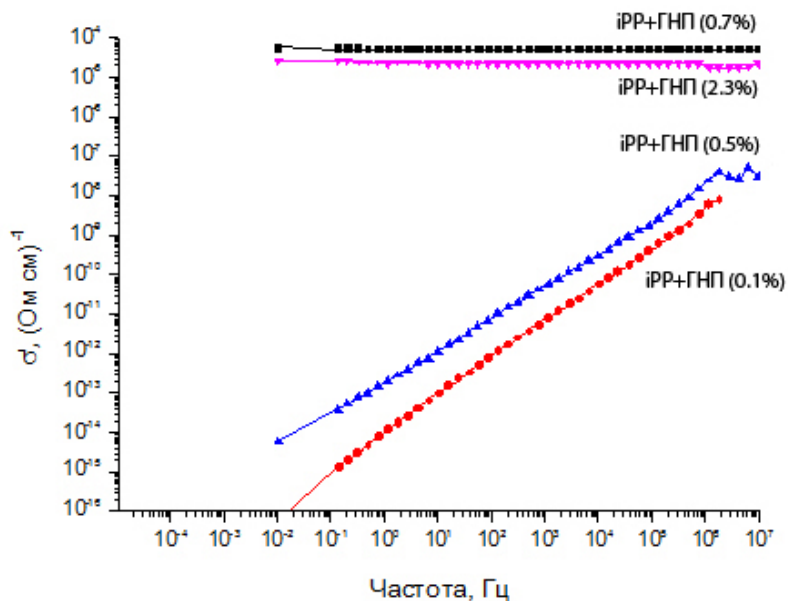
в)



г)

Кривые поглощения кислорода  
а) ИППП/ГНП (обработанные УЗ 20 мин)  
б) ИППП/ГНП (обработанные УЗ 60 мин)  
в) ИППП/НГ

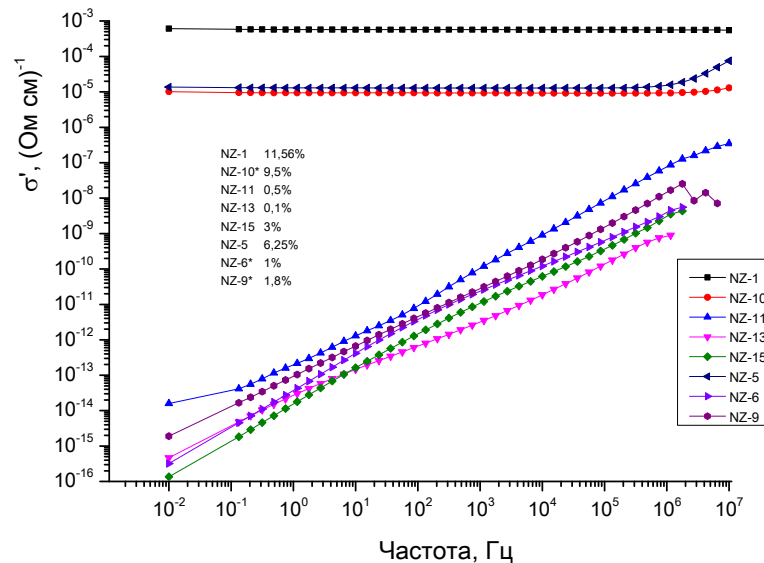
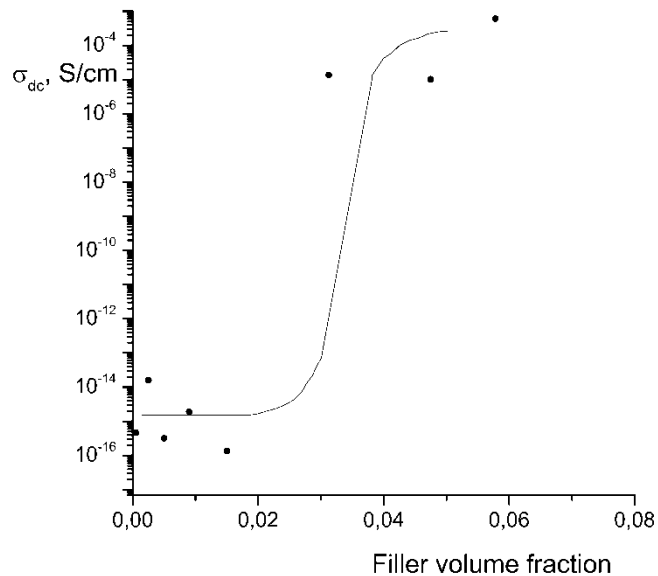
# Зависимость проводимости от частоты для образцов ИПП/ГНП



Изучена зависимость проводимости  $\sigma$  от частоты ( $10^{-2} - 10^7$  Гц) для композитов с исходными ГНП при различных концентрациях наполнителя.

Порог протекания можно оценить как 0.3%об. (0.6 %масс.)

# Зависимость проводимости от частоты для образцов ИППП/ГНП (УЗ)



Величина порога перколяции составляет  $\sim 2.5$  % об., т.е. значительно выше, чем в случае с исходными ГНП.

Это указывает на:

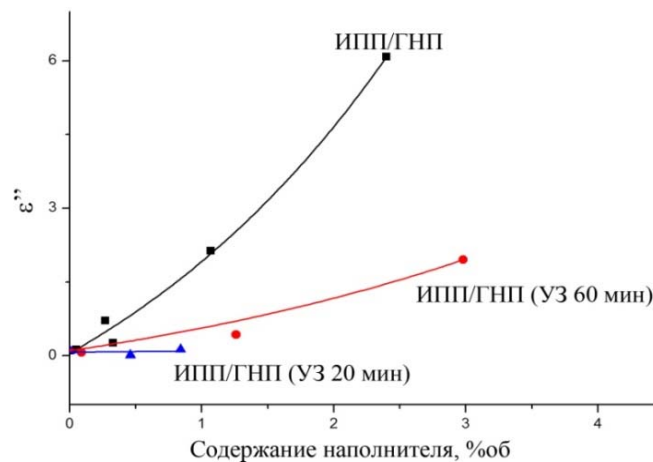
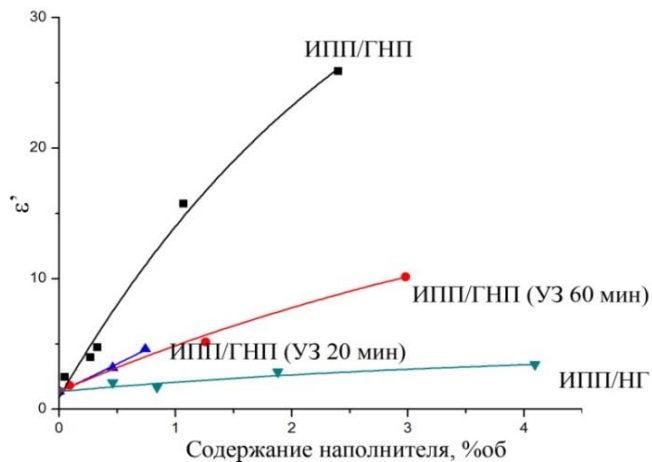
- 1) уменьшение размера частиц наполнителя и 2) более равномерное распределение частиц в полимерной матрице вследствие УЗ обработки.

Показано изменение порога перколяции в ряду:

**ИППП/ГНП < ИППП/МУНТ < ИППП/ГНП УЗ < ИППП/НГ**



# Сравнение диэлектрических характеристик исследуемых композиционных материалов



$\epsilon'$  - диэлектрическая проницаемость (4.8 ГГц)

$\epsilon''$  - диэлектрические потери (4.8 ГГц)

Материал	Эффективный коэффициент формы $l/d$
ИПП/ГНП (исходные)	112
ИПП/ГНП (УЗ 20 мин.)	48
ИПП/ГНП (УЗ 60 мин.)	39
ИПП/НГ	14
ИПП/фуллерен	~2

# Коэффициент отражения от образцов ИПТП и ИПТП/ГНП

Материал, (наполнитель, % об.)	Коэффициент отражения (%) 35 ГГц, дБ
ИПТП	95
ИПТП/ГНП (0,05)	89
ИПТП/ГНП (УЗ) (1,0)	71
ИПТП/ГНП (УЗ) (4,6)	18

Полученные величины в сочетании со значениями диэлектрической проницаемости ( $\approx 10$ ) и диэлектрических потерь ( $\approx 1-2$ ) в диапазоне СВЧ позволяют рекомендовать, синтезированные материалы для изготовления экранов и фильтров электромагнитного излучения соответствующего диапазона

# Выводы

1. Впервые полимеризацией *in situ* получены новые композиционные материалы на основе изо- и синдиотактического полипропилена и наноразмерных углеродных наполнителей различного типа: графеновых нанопластин (ГНП), фуллеренов и наноразмерного графита.
2. Показано, что использование металлоценовых каталитических систем позволяет с высокой активностью получать композиты любого заданного состава.
3. Установлено влияние времени предварительной ультразвуковой обработки ГНП на распределение наночастиц в полимерной матрице и на комплекс свойств композиционных материалов.
4. Показано, что введение даже малых добавок (0.1 - 0.5 об.%) наночастиц в ИПП и СПП оказывает заметный нуклеирующий эффект, вызывая увеличение температуры кристаллизации полимеров на 10 - 15°C.
5. Показано увеличение термо- и термоокислительной стабильности ПП в присутствии всех исследованных нанонаполнителей. По данным ТГА наблюдается увеличение температуры максимальной скорости потери массы на 50-70°C по сравнению с исходными полимерами.
6. Введение всех наполнителей в ИПП позволяет увеличить период индукции и замедлить скорость термоокислительной деструкции. Показано, что механизм защитного действия углеродных нанонаполнителей обусловлен их взаимодействием с пероксильными макрорадикалами.
7. Показано, что композиты ИПП/ГНП характеризуются высокими значениями диэлектрической проницаемости и диэлектрических потерь в области СВЧ, обладают хорошими электродинамическими свойствами.
8. Установлено влияние коэффициента анизотропии наноуглеродных частиц на комплекс свойств ПП. Показано, что введение частиц с низким коэффициентом формы (фуллерен, нанодисперсный графит) позволяет улучшить свойства ИПП при сохранении хороших деформационных характеристик. Наполнители с большим коэффициентом формы (графеновые нанопластины) наиболее эффективны для создания электропроводящих материалов с низким порогом перколяции, характеризующихся повышенной жесткостью.