

Е.Г. Привалко¹
Р.В. Дінжос²
М.А. Рехтета³
А.В. Ващук⁴

МЕТОД ДИФЕРЕНЦІАЛЬНОЇ СКАНУВАЛЬНОЇ КАЛОРИМЕТРІЇ ДЛЯ ВИВЧЕННЯ МЕХАНІЗМУ СТРУКТУРОУТВОРЕННЯ НАНОКОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ КАРБОНАНОТРУБОК

^{1,4}Національний авіаційний університет

просп. Космонавта Комарова, 1, Київ, Україна, 03680

^{2,3}Миколаївський національний університет ім. В.О. Сухомлинського

вул. Нікольська, 24, Миколаїв, Україна, 54030

E-mails: ¹elprival@mail.ru; ⁴alina.vaschuk@mail.ru

За допомогою методу диференційної сканувальної калориметрії досліджено вплив нанотрубок на механізм та структуроутворення композитів. Показано, що частинки карбонанотрубок є активними нуклеаційними агентами для кристалізації поліпропілену, яка відбувається за механізмом натягнутої матриці і створює структуру у вигляді дрібномасштабних кристалітів з великою питомою поверхнею. Зазначено, що за вмісту карбонанотрубок 1-2 мас.% створюються найкращі умови для кристалізації.

Ключові слова: калориметрія; карбонанотрубки; кінетика; наноккомпозити; поліпропілен; структуроутворення.

Постановка проблеми

Наноккомпозити на основі термопластичних полімерів та наночастинок, зокрема карбонанотрубок, є перспективними матеріалами для різних галузей техніки, оскільки за своїм складом вони подібні до традиційно відомих наповнених термопластів (макрокомпозитів). Однак на відміну від них характеризуються покращеним комплексом фізико-механічних та бар'єрних властивостей.

Істотним фактором, що перешкоджає максимально ефективному використанню вуглецевих нанотрубок як наповнювача, є їх здатність утворювати агрегати при введенні у полімерну матрицю.

Незважаючи на можливість широкого використання полімерних композитів, наповнених вуглецевими нанотрубками, натепер їх досліджують переважно на науковому рівні.

Дослідження взаємозв'язку між структурою, взаємодією компонентів, параметрами формування систем полімер – вуглецеві нанотрубки та їх властивостями дасть змогу цілеспрямовано регулювати їх характеристики в широких межах.

Вивчення кінетики кристалізації, з одного боку, має велике значення для визначення умов формування та переробки виробів з полімерів, що здатні до кристалізації. З другого боку, фізичні властивості полімерних матеріалів сильно залежать від їх мікрокристалічності [3; 6].

Саме тому наразі велика увага приділяється регулюванню кристалічності як одного з методів

отримання матеріалів з наперед заданими властивостями [1].

Аналіз останніх публікацій

Значну кількість праць присвячено дослідженню електричних і механічних властивостей полімерних композитів на основі поліпропілену, наповненого вуглецевими нанотрубками [1; 2; 4; 5; 7; 8; 9; 10]. Було встановлено, що композитам на основі поліпропілену та вуглецевих нанотрубок притаманна наявність агломератів, чим і зумовлюється високе значення порога перколяції таких систем [9].

У деяких працях автори досліджували вплив вуглецевих нанотрубок на кристалізацію поліпропіленової матриці [1; 2; 7; 8;]. У більшості з них було відзначено, що зі збільшенням вмісту вуглецевих нанотрубок у композитах температура кристалізації поліпропілену зсувається до вищих значень. Це вказує на те, що вуглецеві нанотрубки виконують роль центрів кристалізації. Наявність карбонанотрубок також призводила до підвищення ступеня кристалічності поліпропілену. Зокрема, ступінь кристалічності зростає на 3% за вмісту вуглецевих нанотрубок 5 мас.% [6] та на 4% за вмісту карбонанотрубок 1 мас.% [9].

Тобто поліпшення механічних властивостей композитів поліпропілен – карбонанотрубки зумовлене двома факторами – армуючою дією самих карбонанотрубок та підвищенням ступеня кристалічності.

Нанокompозити на основі карбонатрyбок можуть бути використані в електронній галузі як електропровідні адгезиви, ефективні захисні екранувальні покриття від електромагнітного випромінювання, а також для виготовлення різноманітних сенсорів, електродів тощо [10].

Таким чином, наповнюючи простір між нанотрубками термопластичною полімерною матрицею, дістаємо принципово нові матеріали з відповідним комплексом теплофізичних властивостей. Первинним етапом вивчення таких структур є процеси структуроутворення у циклі охолодження з розплаву [5], проте систематичні дослідження цих аспектів дотепер не проводилися.

Мета роботи – експериментальне дослідження і теоретичний аналіз механізмів зворотних та незворотних процесів у термопластичних полімерних нанокompозитах з анізотричним наповнювачем (α -ТПНК) у циклі охолодження.

Експериментальна частина

Як термопластична полімерна матриця використовували чистий ізотактичний гомополімер – поліпропілен.

Як наповнювач застосовували карбонатрyбки (виробник TMFIBRIL Trademark of Hupercion Catalysis International, Inc., USA).

Довжина нанотрyбок становить 10 мкм, зовнішній діаметр – 10–15 нм та густина – 2200 кг/м³. Більшість нанотрyбок складаються з декількох графітових шарів. Відстань між шарами – близько 0,34 нм, що відповідає відстані між шарами у кристалічному графіті.

Чистий ізотактичний поліпропілен використовували для порівняння. Неізотермічну кристалізацію досліджували в процесі охолодження з використанням диференціального сканувального калориметра Perkin Elmer DSC 2, модифікованого і оздобленого пакетом прикладних програм фірмою IFA GmbH, Ulm (швидкість нагрівання зразка 0,05–200 К/хв; інтервал температур 223–750 К).

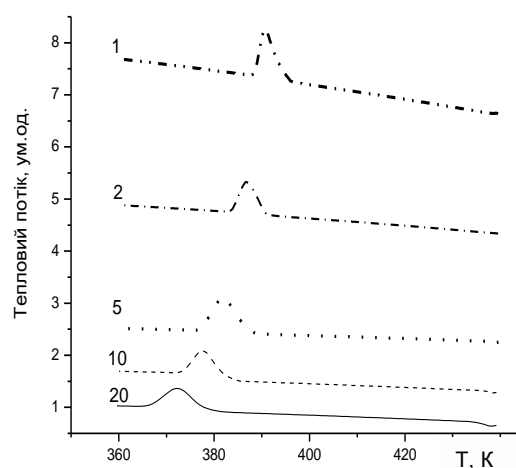
Вихідні компоненти змішували в ультразвуковому диспергаторі для одержання нанокompозитів (ПП – поліпропілен, КНТ – карбонатрyбки) з 1, 5 та 20 мас.% карбонатрyбок (табл. 1).

Таблиця 1. Досліджувані композиції

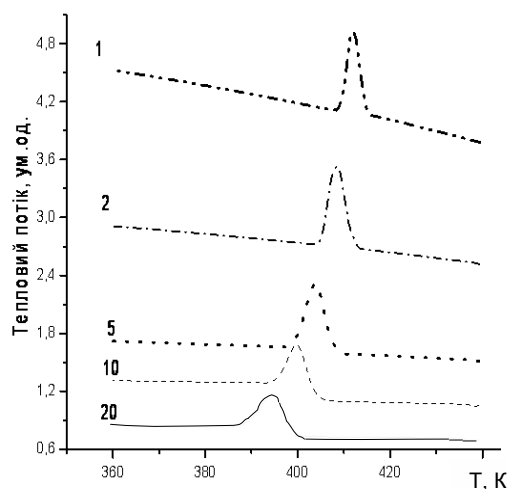
Композиція	Уміст наповнювача, мас. %
ПП	0
ПП+1%КНТ	1,0
ПП+5%КНТ	5,0
ПП+20%КНТ	20,0

Кожен зразок спочатку нагрівали до 470 К та витримували у розплаві протягом трьох хвилин. Термограми отримували в процесі охолодження до 360 К за швидкостей $q = 0,5; 1,0; 2,0; 5,0; 10,0$ та 20,0 К/хв).

Як приклад на рис. 1 показано загальний вигляд термограм кристалізацій зразків поліпропілену та нанокompозиту (поліпропілен – 20% карбонатрyбок) для різних швидкостей охолодження.



а



б

Рис. 1. Екзотерми кристалізації за швидкостей охолодження 1, 2, 5, 10, 20 К/хв:

а – поліпропілен;

б – поліпропілен з умістом нанотрyбок 20%

Хоча загальний вигляд термограм виявився подібним, але максимуми характеристичних піків зміщені по осі температур і відрізняються за амплітудою.

Для подальшого визначення параметрів кристалоутворення спочатку від загальної термограми відсікали температури початку кристалоутворення T_N (температура початку відхилення від базової лінії). Потім визначали температури максимуму піка кристалізації T_{max} .

Як і очікувалось, T_N і T_{max} зменшилися зі збільшенням швидкості охолодження q^- . Точку повернення термограми на базову лінію визначали як температуру закінчення процесу кристалізації T_F . Питому ентальпію кристалізації $H_{кр}$ визначали як площу піка, обмеженого температурами T_N і T_F (табл. 2).

Таблиця 2. Характеристичні параметри процесів кристалоутворення

Зразок	T_N	T_{max}	H , Дж/г	$H_{пр}$, Дж/г
$q^- = 1$ К/хв				
ПП	398,0	390,8	122,3	122,3
ПП-1	398,3	395,8	72,3	73,02
ПП-5	402,5	400,0	70,1	73,60
ПП-20	414,7	411,3	61,6	73,92
$q^- = 2$ К/хв				
ПП	393,0	386,7	123,6	123,6
ПП-1	396,7	394,0	69,6	70,29
ПП-5	400,0	397,3	68,4	71,82
ПП-20	412,0	408,7	61,6	73,92
$q^- = 5$ К/хв				
ПП	388,0	381,7	125,0	125,0
ПП-1	393,3	390,0	69,2	69,89
ПП-5	397,5	394,2	67,1	70,45
ПП-20	408,3	404,2	59,4	71,28
$q^- = 10$ К/хв				
ПП	384,0	377,5	121,3	121,3
ПП-1	391,1	387,0	69,1	69,79
ПП-5	395,7	391,1	66,6	69,93
ПП-20	405,0	400,0	53,8	64,56
$q^- = 20$ К/хв				
ПП	380,0	372,0	117,4	117,4
ПП-1	387,4	382,4	68,5	69,18
ПП-5	392,3	386,5	65,6	68,88
ПП-20	401,1	394,5	52,3	62,76

Приведену ентальпію кристалізації $H_{кр.пр}$ знаходили перерахунком експериментальних даних на масовий вміст полімерної матриці в композиті.

Як і слід було очікувати, T_N і T_{max} зменшуються з підвищенням швидкості охолодження q^- . Водночас підвищення значень цих величин для нанокompозитів свідчать про наявність ефекту нуклеації частинками нанотрубок процесу кристалізації.

Ефект нуклеації підвищується зі збільшенням вмісту карбонанотрубок для нанокompозитів (рис. 2).

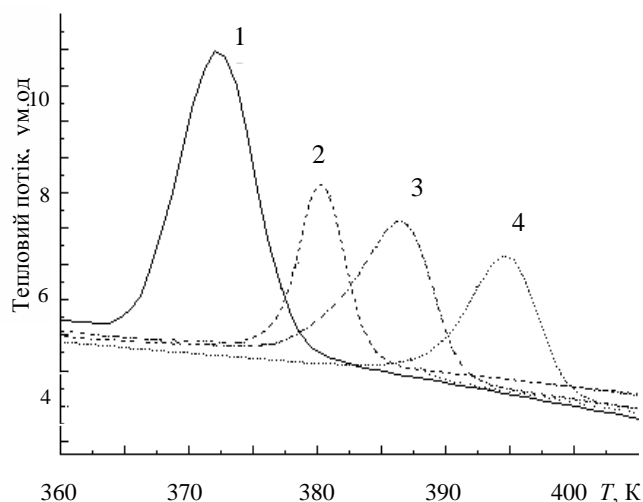


Рис. 2. Екзотерми кристалізації для поліпропілену і нанокompозиту за швидкості охолодження $q^- = 1$ К/хв:

- 1 – чистий поліпропілен;
- 2 – поліпропілен+1% КНТ;
- 3 – поліпропілен +5% КНТ;
- 4 – поліпропілен +20% КНТ

Зменшення значення $H_{пр}$ для всіх нанокompозитів усіх складів відносно вихідного поліпропілену є результатом стеричних перешкод у вигляді нанотрубок для кристалізації полімерної матриці ПП.

Такий характер поведінки експериментальних даних є результатом проходження двох альтернативних механізмів – нуклеації процесу склування та гальмування кристалоутворення частинками КНТ унаслідок стеричних обмежень для росту кристалітів.

Таким чином, показано що частинки нанотрубок є активними нуклеаційними агентами для кристалізації поліпропілену. З охолодженням нанокompозитів з розплаву завдяки власній високій теплопровідності нанотрубок на їх поверхні виникає локальне переохолодження. Саме ці ділянки внаслідок значних флуктуацій температури є центрами зародкоутворення для кристалізації поліпропілену. Подальше структуроутворення у нанокompозитах супроводжується зростанням конкуренції між окремими зростаючими кристалітами і наявністю стеричних перешкод у вигляді частинок нанотрубок. Тому кристалізація відбувається за механізмом натягнутої матриці і створює структуру у вигляді дрібномасштабних кристалітів з великою питомою поверхнею, що виражається у високих значеннях параметра a_m .

Хоча закономірних змін кінетичних параметрів валової кристалізації з підвищенням вмісту нанотрубок та збільшенням швидкості охолодження не виявлено, але слід відзначити, що за мінімальних Q значення параметра n для нанокompозитів значно вищі ніж для вихідного поліпропілену.

За вмісту нанотрубок 1 мас.% створюються найкращі умови для кристалізації полімерної матриці у нанокompозитах. Очевидно цю концентрацію можна вважати порогом перколяції для нанокompозитів на основі поліпропілену та карбонанотрубок.

Висновки

1. У процесі кристалізації нанокompозиту на фоні конкуруючих процесів нуклеації процесу кристалізації та гальмування кристалізації частинками нанонаповнювача за вмісту карбонанотрубок 1 мас. % виникає нескінчений кластер наночастинок у матриці поліпропілену.

2. Кристалізація відбувається за механізмом натягнутої матриці і створює до структури у вигляді дрібномасштабних кристалітів з великою питомою поверхнею.

3. Показано що частинки нанотрубок є активними нуклеаційними агентами для кристалізації поліпропілену.

Література

1. Bhattacharyya, Arup R.; Sreekumara, T.V.; Liua Tao et al. 2003. *Crystallization and orientation studies polypropylene/single wall carbon nanotube composite*. Polymer. Vol. 44: 2373–2377.

2. Hammel, E.; Tang, X.; Trampert, M.; Schmitt, T.; Mauthner, K.; Eder, A.; Pötschke, P. 2004. *Carbon nanofibers for composite applications*. Carbon. Vol. 42, N 5–6: 1153–1158.

3. Min-Kang, Seo; Jae-Rock, Lee; Soo-Jin, Park. 2005. *Crystallization kinetics and interfacial behaviors of polypropylene composites reinforced with multi-walled carbon nanotubes*. Materials Science and Engineering. Vol. A 404: 79–84.

4. Privalko, V.P.; Dinzhos, R.V.; Privalko, E.G. 2005. *Enthalpy relaxation in the cooling/heating cycles of polypropylene/organosilica nanocomposites: II. Melting behavior*. Thermochemica Acta. Vol. 428, N 1: 31–39.

5. Privalko, V.P.; Dinzhos, R.V.; Privalko, E.G. 2005. *Enthalpy relaxation in the cooling/heating cycles of polypropylene/organosilica nanocomposites: I: Non-isothermal crystallization*. Thermochemica Acta. Vol. 432, N 1: 76–82.

6. Privalko, V.P.; Kawai, T.; Lipatov, Yu.S. 1979. *Crystallization of filled nylon 6. III. Non-isothermal crystallization*. Colloid & Polymer Sci. Vol. 257: 1042–1048.

7. Razavi-Nouri, M.; Ghorbanzadeh-Ahangari, M.; Fereidoon, A.; Jahanshahi, M. 2009. *Effect of carbon nanotubes content on crystallization kinetics and morphology of polypropylene*. Polymer Testing. Vol. 28, N 1: 46–52.

8. Sishen, X.; Li, W.; Pan, Z.; Chang, B.; Sun, L. 2000. *Carbon nanotube arrays*. Materials Science and Engineering. Vol. 286, N 1: 11–15.

9. Valentini, L.; Biagiotti, J.; Lopez-Manchado, M.; Santucci, S.; Kenny, J. M. 2004. *Effects of Carbon Nanotubes on the Crystallization Behavior of Polypropylene*. Polymer Eng. and Sci. Vol. 44, N 2: 303–311.

10. Wunderlich, B. 1980. *Crystal, Melting*. Macromolecular Physics. Vol. 3. Academic Press, New York.

Стаття надійшла до редакції 29.05.2013.

Привалко Елеонора Генадіївна. Кандидат хімічних наук. Доцент.

Кафедра хімії та хімічної технології, Національний авіаційний університет, Київ, Україна.

Освіта: Київський національний університет ім. Т. Шевченка, Київ, Україна (1981).

Напрямок наукової діяльності: хімія полімерів.

Кількість публікацій: 150.

E-mail: elprivalko@mail.ru

Дінжос Роман Володимирович. Кандидат фізико-математичних наук. Доцент.

Кафедра фізики, Миколаївський національний університет ім. В.О.Сухомлинського, Миколаїв, Україна.

Освіта: Миколаївський національний університет ім. В.О.Сухомлинського, Миколаїв, Україна.

Напрямок наукової діяльності: фізика полімерів. Кількість публікацій: 50.

Рехтета Микола Ананійович. Кандидат фізико-математичних наук. Доцент.

Кафедра фізики, Миколаївський національний університет ім. В.О.Сухомлинського, Миколаїв, Україна.

Освіта: Миколаївський національний університет ім. В.О.Сухомлинського, Миколаїв, Україна.

Напрямок наукової діяльності: фізика полімерів. Кількість публікацій: 100.

Ващук Аліна Віталіївна. Студентка.

Національний авіаційний університет, Київ, Україна.

Кількість публікацій: 5. E-mail: alina.vaschuk@mail.ru

E. Privalko¹, V. Dinzhos², N. Rehteta³, A. Vaschuk⁴. Application of method of differential scanning calorimetry is for the study of mechanism of gelation of composition on the basis of carbonanotube

^{1,4}National Aviation University, Kosmonavta Komarova avenue, 1, Kyiv, Ukraine, 03680

^{2,3}Mykolaiv National University of V.O. Sukhomlynskyi, Nikolska street, 24, Mykolaiv, Ukraine, 54030

E-mails: ¹elprival@mail.ru; ⁴alina.vaschuk@mail.ru

By differential scanning calorimetry method have been studied influence of nanotubes upon structure mechanism of gelation of composition. It is shown that particles of carbonanotube are active nucleation agents for crystallization of polipropilen. Crystallization takes place on the mechanism of the strained matrix. After by the got results, at content of carbonanotube of 1-2 % there are the best terms for crystallization of polymeric matrix.

Keywords: calorimetry; carbonanotube; gelation; kinetics; nanocompos; polypropylene.

Privalko Eleanora. Candidate of Chemistry. Associate Professor.

Department of the Chemistry and Chemical Technology, National Aviation University, Kyiv, Ukraine.

Education: Kyiv National University of the T. Shevchenko, Kyiv, Ukraine (1981).

Research area: chemistry of polymers.

Publications: 150.

E-mail: elprival@mail.ru

Dinzhos Roman. Candidate of Physico-Mathematical Sciences. Associate Professor.

Physics Department, Mykolaiv National University of V.O. Sukhomlynskyi, Mykolaiv, Ukraine.

Education: Mykolaiv National University of V.O. Sukhomlynskyi, Mykolaiv, Ukraine.

Research area: physics of polymers.

Publications: 50.

Rehteta Nikolay. Candidate of Physico-Mathematical Sciences. Associate Professor.

Physics Department, Mykolaiv National University of V.O. Sukhomlynskyi, Mykolaiv, Ukraine.

Education: Mykolaiv National University of V.O. Sukhomlynskyi, Mykolaiv, Ukraine.

Research area: physics of polymers;

Publications: 100.

Vaschuk Alina. Student.

National Aviation University, Kyiv, Ukraine.

Publications: 5.

E-mail: alina.vaschuk@mail.ru

Е.Г. Привалко¹, Р.В. Динжос², М.А. Рехтета³, А.В. Ващук⁴. Метод дифференциальной сканирующей калориметрии для изучения механизма структурообразования нанокompозитов на основе карбонанотрубок

^{1,4}Национальный авиационный университет, просп. Космонавта Комарова, 1, Киев, Украина, 03680

^{2,3}Николаевский национальный университет им. В.О.Сухомлинского, ул. Никольская, 24, Николаев, Украина, 54030

E-mails: ¹elprival@mail.ru; ⁴alina.vaschuk@mail.ru

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии исследовано влияние нанотрубок на механизм структурообразования композитов. Показано, что частицы карбонанотрубок являются активными нуклеационными агентами для кристаллизации полипропилена, которая происходит по механизму натянутой матрицы. Рассмотрены наилучшие условия для кристаллизации полимерной матрицы.

Ключевые слова: калориметрия; карбонанотрубки; кинетика; нанокompозиты; полипропилен; структурообразование.

Привалко Элеонора Геннадиевна. Кандидат химических наук. Доцент.

Кафедра химии и химической технологии, Национальный авиационный университет, Киев, Украина.

Образование: Киевский национальный университет им. Т. Шевченка, Киев, Украина (1981).

Направление научной деятельности: химия полимеров.

Количество публикаций: 150.

E-mail: elprival@mail.ru

Динжос Роман Владимирович. Кандидат физико-математических наук. Доцент.

Кафедра физики, Николаевский национальный университет им. В.О. Сухомлинского, Николаев, Украина.

Образование: Николаевский национальный университет им. В.О. Сухомлинского, Николаев, Украина.

Направление научной деятельности: физика полимеров;

Количество публикаций: 50.

Рехтета Николай Ананьевич. Кандидат физико-математических наук. Доцент.

Кафедра физики, Николаевский национальный университет им. В.О. Сухомлинского, Николаев, Украина.

Образование: Николаевский национальный университет им. В.О. Сухомлинского, Николаев, Украина.

Направление научной деятельности: физика полимеров.

Количество публикаций: 100.

Ващук Алина Витальевна. Студентка.

Национальный авиационный университет, Киев, Украина;

Количество публикаций: 5.

E-mail: alina.vaschuk@mail.ru