

ВПЛИВ МЕТОДУ ВВЕДЕННЯ НАПОВНЮВАЧА НА ТЕПЛОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ СИСТЕМ НА ОСНОВІ ТЕРМОПЛАСТИЧНИХ ПОЛІМЕРІВ ТА ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОТРУБОК

Р. В. Дінжос¹, Е. А. Лисенков¹, Н. М. Фіалко², В. В. Клепко³

¹*Миколаївський національний університет ім. В. О. Сухомлинського,
Україна,*

²*Інститут технічної теплофізики НАН України,
Київ, Україна,*

³*Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України,
Київ, Україна*

Налійшла до редакції 18.10.2014

Методом диференціальної сканувальної калориметрії було вивчено вплив методу введення наповнювача на теплофізичні властивості систем на основі термопластичних полімерів (поліпропілену та поліетиленоксиду) та вуглецевих нанотрубок. Показано, що у системі, яка приготована методом диспергування у розчині, завдяки значному часу видалення розчинника, нанотрубки утворюють великі агрегати. Встановлено, що екстремальна поведінка залежності ступені кристалічності та температури плавлення від вмісту нанотрубок для систем на основі термопластичних полімерів пояснюється процесами перколяції ВНТ. Виявлено вирішальний вплив поверхні нанотрубок, які різними методами введені і мають різний розподіл у полімерній матриці, на теплофізичні властивості полімерних нанокомпозитів.

Ключові слова: нанокомпозити, теплофізичні властивості, вуглецеві нанотрубки, агрегація, методи виготовлення нанокомпозитів.

ВЛИЯНИЕ МЕТОДА ВВЕДЕНИЯ НАПОЛНИТЕЛЯ НА ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ ПОЛИМЕРОВ И УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

Р. В. Динжос, Э. А. Лысенков, Н. М. Фиалко, В. В. Клепко

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии было изучено влияние метода введения наполнителя на теплофизические свойства систем на основе термопластичных полимеров (полипропилена и полиэтиленоксида) и углеродных нанотрубок. Показано, что в системе, которая приготовлена методом диспергирования в растворе, благодаря значительному времени удаления растворителя, нанотрубки образуют большие агрегаты. Установлено, что экстремальное поведение зависимости степени кристалличности и температуры плавления от содержания нанотрубок для систем на основе термопластичных полимеров объясняется процессами перколяции ВНТ. Обнаружено решающее влияние поверхности нанотрубок, которые разными методами введенные и имеющие разное распределение в полимерной матрице, на теплофизические свойства полимерных нанокомпозитов.

Ключевые слова: нанокомпозиты, теплофизические свойства, углеродные нанотрубки, агрегация, методы изготовления нанокомпозитов.

INFLUENCE OF THE INTRODUCTION METHOD OF THE FILLER ON THERMOPHYSICAL PROPERTIES OF THE SYSTEMS BASED ON THERMOPLASTIC POLYMERS AND CARBON NANOTUBES

R. V. Dinzhos, E. A. Lysenkov, N. M. Fialko, V. V. Klepko

Influence of the introduction method of the filler on thermophysical properties of the systems based on thermoplastic polymers (polypropylene and polyethyleneoxide) and carbon nanotubes was studied By the method of differential scanning calorimetry. It is rotined that in the system which is prepared by the method of the sonication in solution, due to considerable time of desolventizing, large aggregates are formed by nanotubes. It is set that the extreme behavior of the dependence of cristallinity and melting temperature on nanotubes content for the systems based on thermoplastic polymers is explained by the CNT percolation processes. Found out decision influence of nanotubes'

surface, which is entered by different methods and having the different distributing in a polymeric matrix, on thermophysical properties of polymeric nanocomposites.

Keywords: nanocomposites, thermophysical properties, carbon nanotubes, aggregation, methods of nanocomposites' preparation.

ВСТУП

Полімерні нанокompозити, як новий клас матеріалів, є об'єктами інтенсивних досліджень протягом останнього десятиліття [1—2]. Зростання інтересу до вивчення даних систем пояснюється тим, що вони володіють кращою механічною стійкістю і високою термостабільністю у порівнянні з ненаповненими полімерами. Поліпшення характеристик полімеру відбувається вже при введенні малої кількості наповнювача (~0,1—5 %) [3]. На сьогодні більшість виробів теплоенергетичного комплексу створюється на основі полімерних композиційних матеріалів, які містять мікророзмірні частинки. Використання нанопоповнювачів дозволяє створити композити з таким же комплексом функціональних характеристик, як і композити з мікро розмірними частинками, але при меншому вмісті наповнювача.

Полімерні нанокompозити мають не тільки практичний інтерес, а і фундаментальний, оскільки нанорозмірні наповнювачі мають більшу питому поверхню, з якою взаємодіють полімерні ланцюги. Тому, основні дослідження в цьому напрямку, протягом останнього часу, були спрямовані на удосконалення методів синтезу і характеристики фізичних властивостей полімерних нанокompозитів [4—5]. Вуглецеві нанотрубки (ВНТ) становлять значний інтерес для багатьох технологій. ВНТ мають значну еластичність, міцність і пружність, що дозволяє використовувати їх в складі різноманітних нанокompозитів, в тому числі і полімерних.

Одним з важливих чинників ефективного поліпшення властивостей полімеру є введення вуглецевих нанотрубок, які мають велику питому площу поверхні, що сприяє кращій адгезії з полімерною матрицею [6], порівняно з традиційними полімерними композитами. Полімерні нанокompозити, які наповнені ВНТ, легко готуються завдяки малому діаметру наповнювача [7]. Основною

проблемою створення таких нанокompозитів є сильна агрегаційна здатність ВНТ, завдяки їх великій питомій поверхні. Оскільки ВНТ мають нанорозміри, то сила притягання між окремими нанотрубками у агрегатах дуже велика, тому для руйнування агрегату треба прикласти дуже велику енергію [8]. Одним із таких методів руйнування агрегатів є механічне змішування полімеру із наповнювачем за допомогою екструдера. Проте, таке змішування може призводити до руйнування самої полімерної матриці та ВНТ, що негативно позначається на функціональних характеристиках матеріалу. Для забезпечення рівномірного розподілу нанотрубок всередині полімеру, використовують два основних методи — змішування у розчині та змішування у розплаві полімеру [9].

Найзагальніший метод для виготовлення нанокompозитів на основі полімерів та вуглецевих нанотрубок полягає у змішуванні полімеру та ВНТ у відповідному розчиннику. Перевага цього методу полягає у зниженні в'язкості матриці та зростанні рухливості ВНТ у розчиннику, що забезпечує їх деагрегацію та покращує розподіл у полімері. Недоліками є великий час випаровування розчинника та неповне видалення розчинника, яке пластифікує систему.

Альтернативним методом виготовлення нанокompозитів, на відміну від змішування у розчині, яке має досить високу вартість, є метод змішування у розплаві полімеру, який використовується у промислових масштабах. Цей метод полягає у диспергації ВНТ у полімерну матрицю, яка перебуває у розплавленому стані (стані в'язкої рідини). Проте цей метод має ряд недоліків, основним з яких є висока в'язкість полімеру навіть у розплаві. З підвищенням температури полімеру знижується його в'язкість, що приводить до кращого розподілу ВНТ у матриці, проте навіть невеликий локальний перегрів може призвести до погіршення властивостей полімерної матриці.

У роботі [10] автори дослідили та ретельно проаналізували вплив методу приготування на перколяційну поведінку електропровідності для нанокompозитів на основі ПЕО та ВНТ. Проте вплив методів введення нанотрубок на функціональні властивості таких нанокompозитів майже не вивчений. Тому метою даної роботи було вивчення впливу методу введення ВНТ на теплофізичні характеристики нанокompозитів на основі термопластичних полімерів та ВНТ.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Для дослідження використовували дві модельні нанонаповнені системи на основі термопластичного полімеру (поліпропілену та поліетиленоксиду) та вуглецевих нанотрубок.

Перша серія. Поліпропілен (ПП) $M_w = 200000$, виробництва компанії Fluka, був обраний полімерною матрицею для приготування першої серії зразків. Суспензія багаточастикових ВНТ виробництва NanoShell LLC (США), які виготовлені методом CVD, обрана як наповнювач. Суспензія представляла собою стабілізований поверхнево активною речовиною (ПАР) суміш ВНТ з деіонізованою водою. Як ПАР використовували додецилсульфат натрію. Співвідношення між ПАР та водою становило 2 мг/мл. Вміст ВНТ у суспензії складав 20 %.

Першу серію нанокompозитів готували методом ультразвукового змішування за допомогою ультразвукового диспергатора УЗН 22/44 на частоті 22 кГц, потужність ультразвуку становила 400 Вт. Вміст ВНТ варіювали в межах (1—20) %. Зважену суспензію додавали у попередньо розплавлений ПП і диспергували протягом 3 хв. Після змішування отримані зразки сушили у вакуумній шафі при температурі 180 °С при залишковому тиску 300 Па до постійної маси.

Друга серія. Поліетиленоксид $M_w = 10000$ (ПЕО), виробництва компанії Aldrich, був обраний полімерною матрицею. Багаточастикові ВНТ виробництва ВАТ «Спецмаш» (Україна) виготовлені методом CVD при вмісті мінеральних домішок 0,1 %. Питома поверхня — 190 м²/г, зовнішній діаметр 20 нм, довжина (5—10) мкм [11].

Перед використанням ПЕО зневоднювали нагріванням у вакуумі протягом 4 годин при 80—100 °С при залишковому тиску 300 Па. Для дослідження використовували дві серії полімерних нанокompозитів на основі ПЕО та ВНТ, які були приготовані двома методами.

Другу серію нанокompозитів готували методом ультразвукового змішування у розплаві при температурі 80 °С за допомогою ультразвукового диспергатора УЗН 22/44. Диспергація тривала неперервно протягом 3 хв на частоті 22 кГц, потужність ультразвуку становила 400 Вт. Вміст ВНТ варіювали в межах (0,1—2) мас. %. (далі %).

Теплофізичні дослідження проводили в сухій атмосфері повітря в інтервалі температур для ПП від 360 К до 405 К, а для ПЕО від 300 К до 350 К, при швидкості нагрівання 2 К/хв методом модульованої ДСК на приладі Perkin Elmer DSC-2 (Німеччина), модернізованому та оснащеному програмним забезпеченням IFA GmbH, Ulm.

РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Для встановлення впливу методу введення ВНТ на теплофізичні характеристики та ступінь кристалічності полімерної матриці, зразки, двох серій, приготовані різними методами, досліджували методом ДСК. На рис. 1а приведені результати ДСК досліджень для нанокompозитів на основі ПП в області температур від 360 К до 405 К, оскільки це є найбільш інформативний інтервал, в якому спостерігається процес плавлення полімеру. З аналізу даних, приведених на рис. 1а видно, що кількість введених нанотрубок значно впливає на теплофізичні характеристики полімерних нанонаповнених систем.

З рис. 1б видно, що для більшості досліджуваних нанокompозитних систем на основі ПЕО, на графіку спостерігається один ендотермічний максимум, який указує на плавлення ПЕО. Для нанокompозитів, які містять від 1 % ВНТ і більше, спостерігається додатковий максимум, який відповідає за плавлення тієї частини ПЕО, яка знаходиться на межі розділу полімер-нанотрубка. Через обмежену рухливість при контакті з ВНТ, макромолекули ПЕО не можуть утворити

досконалу кристалічну структуру. В умовах просторових обмежень (на межі ПЕО-ВНТ) утворюються дефектні кристаліти, на плавлення яких потрібно витратити менше енергії. Тому, додатковий ендотермічний максимум спостерігається при нижчих температурах, чим основний максимум ПЕО.

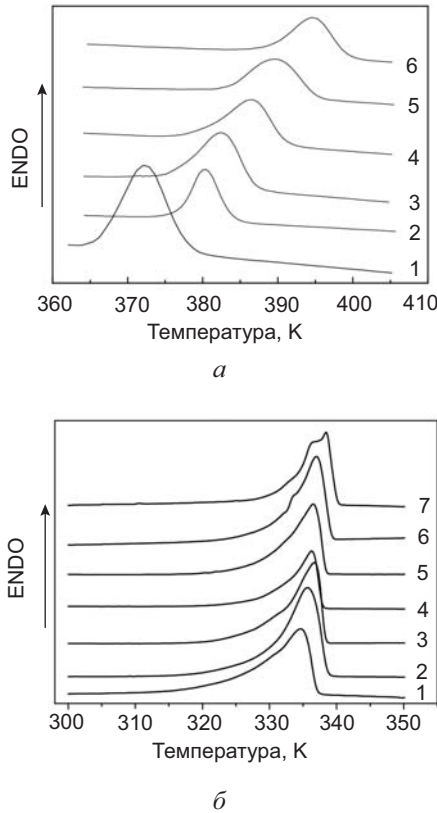


Рис. 1а: ендотерми плавлення для ПП (1) і нанокомпозитів на основі ПП, які містять ВНТ: 1 % — 2; 2 % — 3; 5 % — 4; 10 % — 5; 20 % — 6; б: ендотерми плавлення для ПЕО (1) і нанокомпозитів на основі ПЕО, які містять ВНТ: 0,2 % — 2; 0,4 % — 3; 0,6 % — 4; 0,8 % — 5; 1 % — 6; 2 % — 7

Як відомо, частково кристалічні полімери складаються з кристалічних областей, у яких макромолекули розташовані регулярно і спостерігається дальній порядок, а також аморфних областей, де макромолекули розташовані хаотично. Ступінь кристалічності (χ_c) є одним з ключових характеристик полімерів і указує на долю кристалічних областей в полімері. Ступінь кристалічності досліджуваних систем можна розрахувати з теплофізичних даних, представлених на рис. 1., використовуючи формулу (1) [12]:

$$\chi_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_{m,C}} \cdot 100 \%, \quad (1)$$

де ΔH_m — виміряна ентальпія плавлення, $\Delta H_{m,C}$ — ентальпія плавлення 100 % кристалічного полімеру (для ПП, $\Delta H_{m,C} = 207$ Дж/г [13], а для ПЕО, $\Delta H_{m,C} = 165,5$ Дж/г [14]).

Результати розрахунків ступеня кристалічності приведені на рис 2. З рисунка видно, що ентальпія плавлення, а отже і ступінь кристалічності нелінійно залежить від вмісту наповнювача.

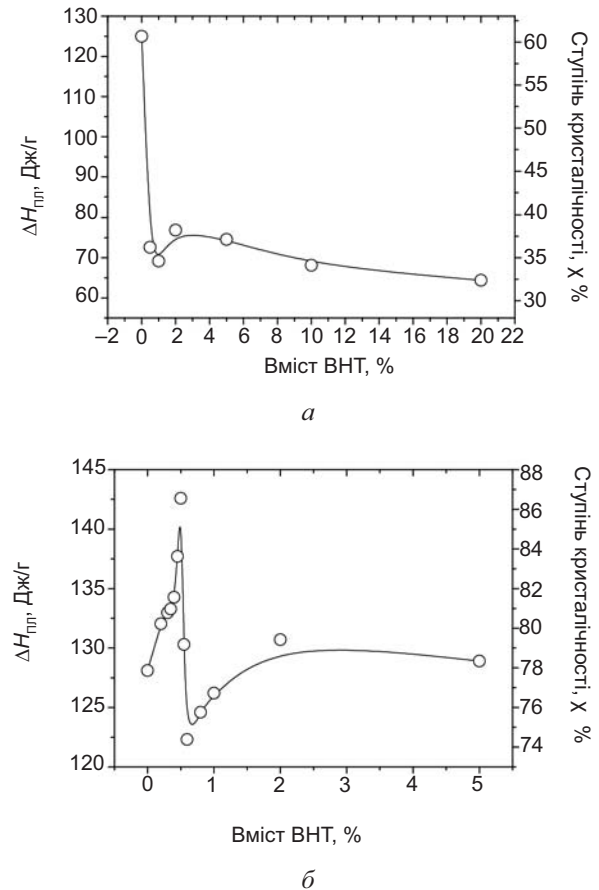


Рис. 2. Залежність ентальпії плавлення та ступені кристалічності від вмісту ВНТ для нанокомпозитів на основі ПП (а) та ПЕО (б)

З рис. 2. видно, що для різних методів введення нанотрубок до складу нанокомпозитів, залежності ступеня кристалічності відрізняються, однак мають спільні тенденції. Основною відмінністю є те, що для системи на основі ПЕО, графік залежності спочатку монотонно зростає, досягаючи максимуму при 0,5 % вмісті ВНТ, а потім спадає, досягаючи мінімуму при 0,6 % вмісті ВНТ, після чого знову починає зростати. Зростання кристалічності ПЕО в області концентрацій ВНТ від 0 до 0,5 %,

пояснюється тим, що нанотрубки виступають як гетерогенні центри зародкоутворення. Зі збільшенням центрів зародкоутворення кристалічної фази, росте як швидкість кристалізації так і ступінь кристалічності полімерної матриці. У результаті утворюється досконаліша структура полімеру з вищим ступенем кристалічності, ніж у початкового [12]. Подібне зростання ступеня кристалічності полімерної матриці спостерігали також автори роботи [15] для системи полібутилен-терафталат-ВНТ. При введенні 0,5 % ВНТ ступінь кристалічності зріс на 2 %.

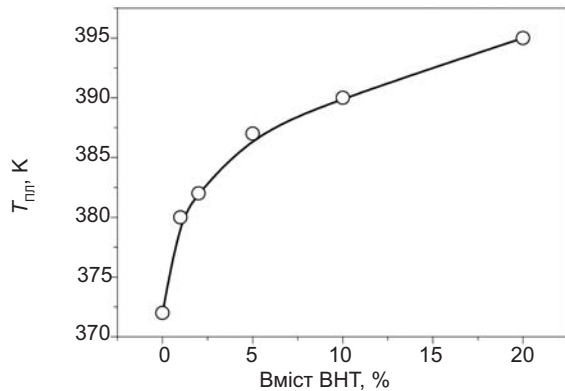
Екстремальна поведінка графіка залежності ентальпії плавлення від відсоткового вмісту вуглецевих нанотрубок для систем на основі ПП спостерігається у межах від 0,5 % до 2 %. Дану поведінку можна пояснити вирішальним впливом поверхні нанотрубок на ентальпію плавлення, а отже і ступінь кристалічності полімерної матриці. При малому вмісті ВНТ (менше 0,5 % для ПП та ПЕО), наявність розвинутої поверхні наповнювачів утруднює процеси теплового руху молекул і, тим самим, впливає на здатність матриці до кристалізації. За цих умов, завдяки стеричним перешкодам, які створює розвинена поверхня ВНТ, макромолекули не здатні до утворення щільної кристалічної структури. Отже, введення до складу кристалічного полімеру наповнювача з розвинутою поверхнею приводить до зниження ступеня кристалічності матриці. Біля поверхні нано-наповнювача утворюється аморфний міжфазний шар, енергія активації макромолекул у якому, набагато менша ніж у кристалічній фазі полімеру. При досягненні порогу перколяції (≈ 1 % для ПП та 0,5 % для ПЕО), спостерігається мінімальний ступінь кристалічності матриці. Відомо, що найбільша поверхня нанотрубок у системах на основі поліетеру, спостерігається в околі порогу перколяції [16]. Цим і пояснюється мінімум на рис. 2. При концентраціях наповнювача більших ніж поріг перколяції, ВНТ починають утворювати агрегати (можливо не змочені матрицею), що призводить до зменшення поверхні наповнювача, яка здатна до взаємодії з матрицею. З ростом

концентрації наповнювача вище величини порога перколяції ентальпія плавлення нанокомпозитів майже не змінюється, що пояснюється ущільненням ВНТ у агрегатах. Така залежність теплофізичних характеристик вказує на дуже високий ступінь агрегації ВНТ і, як наслідок, зменшення поверхні розподілу матриця — наповнювач [16].

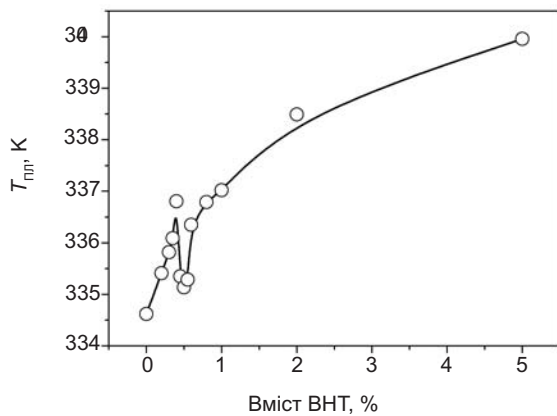
Так, при формуванні нано-наповнених полімерних систем різними методами, спостерігається зростання їх температур плавлення для всіх концентрацій ВНТ у композиті. Це свідчить про певне структурування системи під впливом нанотрубок. При введенні ВНТ у систему утворюються кристалічні області, які характеризуються більшими розмірами. На плавлення більших кристалітів треба більше енергії, тому $T_{\text{пл}}$ зростає. Порівнюючи вплив методу введення ВНТ на температуру плавлення (рис. 3) можна зробити висновок, що для системи, приготованої із розчину, $T_{\text{пл}}$ зростає монотонно, а для системи, приготованої з розплаву, $T_{\text{пл}}$ зростає немонотонно, проявляючи тенденцію, дуже близьку до поведінки ступені кристалічності (рис. 2б).

Для пояснення відмінності результатів поведінки концентраційної залежності ступені кристалічності і температури плавлення для нанокомпозитів, приготованих різними методами, скористуємося наступними модельними уявленнями. При виготовленні зразків методом диспергування у розплаві, нанотрубки, під дією ультразвуку, рівномірно розподіляються у полімерній матриці. Потужності ультразвукового випромінювання вистачає для того, щоб розбити пучки і агрегати нанотрубок, тому частка індивідуальних ВНТ дуже висока. Після припинення дії ультразвуку, систему різко охолоджують, що приводить до миттєвої фіксації структури ВНТ і їх кластерів (рис. 4а). У результаті цього методу приготування, у нанокомпозитах на основі ПЕО, при малому вмісті ВНТ, майже всі нанотрубки існують у індивідуальній формі, які можуть виступати в ролі гетерогенних центрів зародкоутворення, наявність яких і підтверджується рис. 2б та 3б. При високому

вмісті ВНТ у системі, нанотрубки, природно, утворюють агрегати, які і впливають на подальший характер залежностей на рис. 2б та 3б.



а

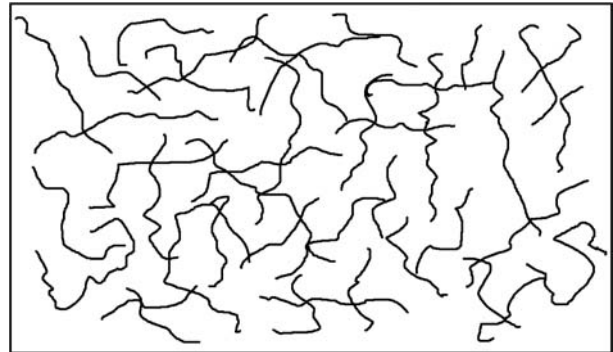


б

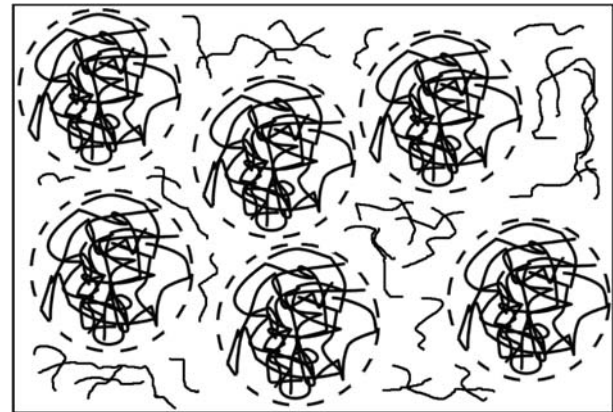
Рис. 3. Залежність температури плавлення від вмісту ВНТ для нанокompозитів на основі ПП (а) та ПЕО (б)

При виготовленні зразків методом диспергування розчину ВНТ у розплав полімеру, нанотрубки, під дією ультразвуку, спочатку також рівномірно розподіляються у полімерній матриці. Проте, після припинення дії ультразвуку, систему не охолоджують, а витримують при високій температурі (вище за температуру плавлення ПП) для видалення розчинника. Це не приводить до фіксації структури рівномірно розподілених ВНТ. Під дією дуже потужних ван-дерваальсівських сил притягання між окремими нанотрубками, майже всі ВНТ утворюють великі агрегати (рис. 4б), цим самим зменшуючи поверхню взаємодії між полімером та нанонаповнювачем. У результаті цього методу приготування, у нанокompозитах на основі ПП, у всьому досліджуваному концентраційному діапазоні ВНТ, майже всі

нанотрубки перебувають у формі великих агрегатів, які поводять себе як мікророзмірні частинки. Такі частинки істотно не впливають на теплофізичні властивості системи ПП-ВНТ, що підтверджується рис. 2а та 3а.



а



б

Рис. 4. Схематичне зображення просторового розподілу ВНТ у полімерній матриці для нанокompозитів на основі ПЕО (а) та ПП (б)

ВИСНОВКИ

У результаті проведених досліджень було вивчено вплив методу введення наповнювача на теплофізичні властивості систем на основі термопластичних полімерів (поліпропілену та поліетиленоксиду) та вуглецевих нанотрубок. Виявлено, що для систем на основі поліетиленоксиду, виготовлених методом диспергування у розплаві, навколо нанотрубок утворюється приповерхневий шар з ПЕО, який є менш досконалим за матричний полімер. Встановлено, що ступінь кристалічності систем, приготованих різними методами, значно залежить від вмісту нанотрубок та методу введення ВНТ. Для системи ПЕО-ВНТ, нанотрубки виступають в ролі центрів зародкоутворення, тоді

як для системи ПП-ВНТ, завдяки утворенню агрегатів, процеси нуклеації відсутні. Екстремальна поведінка залежності ступені кристалічності та температури плавлення від вмісту нанотрубок для систем на основі термопластів пояснюється процесами перколяції ВНТ. При перколяційній концентрації, нанотрубки утворюють кластери з найбільш розвиненою поверхнею, що значно впливає на теплофізичні властивості нанонаповнених полімерних систем. Зроблено припущення, що у системі ПП-ВНТ, яка приготована методом диспергування у розчині, завдяки значному часу видалення розчинника, нанотрубки утворюють великі агрегати. Площа поверхні нанонаповнювачів, які перебувають у складі агрегатів значно менша за площу поверхні нанотрубок, які рівномірно розподілені у полімерній матриці.

ЛІТЕРАТУРА

1. Xie X.-L., Mai Y.-W., Zhou X.-P. Dispersion and alignment of carbon nanotubes in polymer matrix: A review // *Materials Science and Engineering R.* — 2005. — Vol. 49. — P. 89—112.
2. Spitalsky Z., Tasis D., Papagelis K., Galiotis C. Carbon nanotube-polymer composites: chemistry, processing, mechanical and electrical properties // *Progress in Polymer Science.* — 2010. — Vol. 35. — P. 357—401.
3. Inyang H. I., Bae S., Mbamalu G., Park S.-W. Aqueous polymer effects on volumetric swelling of Na-montmorillonite // *J. Mater. Civ. Eng.* — 2007. — Vol. 19. — P. 84—90.
4. Loyens W., Maurer H. J. F., Jannasch P. Melt-compounded salt-containing poly(ethylene oxide)/clay nanocomposites for polymer electrolyte membranes // *Polymer.* — 2005. — Vol. 46. — P. 7334—7345.
5. Qiu W. L., Pyda M., Nowak-Pyda E., Habenschuss A., Wunderlich B. Reversibility between glass and melting transitions of poly(oxyethylene) // *Macromolecules.* — 2005. — Vol. 38. — P. 8454—8464.
6. Treacy M. M. J., Ebbesen T. W., Gibson J. M. Exceptionally high Young's modulus observed for individual carbon nanotubes // *Nature.* — 1996. — Vol. 381. — P. 678—680.
7. Lourie O., Cox D. M., Wagner H. D. Buckling and collapse of embedded carbon nanotubes // *Phys. Rev. Lett.* — 1998. — Vol. 81. — P. 1638—1641.
8. Saleh N. B., Pfeifferle L. D., Elimelech M.

- Influence of biomacromolecules and humic acid on the aggregation kinetics of single-walled carbon nanotubes // *Environ. Sci. Technol.* — 2010. — Vol. 44. — P. 2412—2418.
9. Huang Y. Y., Terentjev E. M. Dispersion of carbon nanotubes: mixing, sonication, stabilization, and composite properties // *Polymers.* — 2012. — Vol. 4. — P. 275—295.
 10. Лисенков Е. А., Яковлев Ю. В., Клепко В. В. Вплив методу приготування на перколяційну поведінку систем на основі поліетиленоксиду та вуглецевих нанотрубок // *Фізична інженерія поверхні.* — 2014. — Т. 12, № 2. — С. 223—231.
 11. Melezhyk A. V., Sementsov Yu. I., Yanchenko V. V. Synthesis of fine carbon nanotubes co-deposited at metallic oxide catalysts. // *Appl. Chem.* — 2005. — Vol. 78. — P. 938—943.
 12. Берштейн В. А., Егоров В. М. Дифференціальна сканируюча калориметрія в фізикохімії полімерів. — Л.: Хімія, 1990. — 256 с.
 13. Varga J. Polypropylene structure, blends and composites. London: Chapman and Hall, 1995. — 205 p.
 14. Chen H. W., Chang F. C. The novel polymer electrolyte nanocomposite composed of poly(ethylene oxide), lithium triflate and mineral clay // *Polymer.* — 2001. — Vol. 42. — P. 9763—9769.
 15. Saligheh O., Forouharshad M., Arasteh R., Eslami-Farsani R., Khajavi R., Yadollah Roudbari B. The effect of multi-walled carbon nanotubes on morphology, crystallinity and mechanical properties of PBT/MWCNT composite nanofibers // *J. Polym. Res.* — 2013. — Vol. 20. — P. 65—1—65—6.
 16. Лисенков Е. А., Гомза Ю. П., Давиденко В. В., Клепко В. В. Структура та теплофізичні властивості систем на основі олігоетиленгліколю та анізотричних нанонаповнювачів // *Полімерний журнал.* — 2010. — Т. 32, № 2. — С. 99—104.

LITERATURE

1. Xie X.-L., Mai Y.-W., Zhou X.-P. Dispersion and alignment of carbon nanotubes in polymer matrix: A review // *Materials Science and Engineering R.* — 2005. — Vol. 49. — P. 89—112.
2. Spitalsky Z., Tasis D., Papagelis K., Galiotis C. Carbon nanotube-polymer composites: chemistry, processing, mechanical and electrical properties // *Progress in Polymer Science.* — 2010. — Vol. 35. — P. 357—401.
3. Inyang H. I., Bae S., Mbamalu G., Park S.-W.

- Aqueous polymer effects on volumetric swelling of Na-montmorillonite // *J. Mater. Civ. Eng.* — 2007. — Vol. 19. — P. 84—90.
4. Loyens W., Maurer H. J. F., Jannasch P. Melt-compounded salt-containing poly(ethylene oxide)/clay nanocomposites for polymer electrolyte membranes // *Polymer.* — 2005. — Vol. 46. — P. 7334—7345.
 5. Qiu W. L., Pyda M., Nowak-Pyda E., Habenschuss A., Wunderlich B. Reversibility between glass and melting transitions of poly(oxyethylene) // *Macromolecules.* — 2005. — Vol. 38. — P. 8454—8464.
 6. Treacy M. M. J., Ebbesen T. W., Gibson J. M. Exceptionally high Young's modulus observed for individual carbon nanotubes // *Nature.* — 1996. — Vol. 381. — P. 678—680.
 7. Lourie O., Cox D. M., Wagner H. D. Buckling and collapse of embedded carbon nanotubes // *Phys. Rev. Lett.* — 1998. — Vol. 81. — P. 1638—1641.
 8. Saleh N. B., Pfefferle L. D., Elimelech M. Influence of biomacromolecules and humic acid on the aggregation kinetics of single-walled carbon nanotubes // *Environ. Sci. Technol.* — 2010. — Vol. 44. — P. 2412—2418.
 9. Huang Y. Y., Terentjev E. M. Dispersion of carbon nanotubes: mixing, sonication, stabilization, and composite properties // *Polymers.* — 2012. — Vol. 4. — P. 275—295.
 10. Lysenkov E. A., Yakovlev Yu. V., Klepko V. V. Vplyv metodu prigotuvannya na perkolyatsiynu povedinku system na osnovi polietilenoksydu ta vugletsevykh nanotrubok // *Fizychna inzheneriya poverkhni.* — 2014. — Vol. 12, No. 2. — P. 223—231.
 11. Melezhyk A. V., Sementsov Yu. I., Yanchenko V. V. Synthesis of fine carbon nanotubes co-deposited at metallic oxide catalysts. // *Appl. Chem.* — 2005. — Vol. 78. — P. 938—943.
 12. Bershtein V. A., Egorov V. M. *Differentsial'naya skaniruyushchaya kalorimetriya v fizikokhimi polimerov.* — L.: Khimiya, 1990. — 256 p.
 13. Varga J. *Polypropylene structure, blends and composites.* London: Chapman and Hall, 1995. — 205 p.
 14. Chen H. W., Chang F. C. The novel polymer electrolyte nanocomposite composed of poly(ethylene oxide), lithium triflate and mineral clay // *Polymer.* — 2001. — Vol. 42. — P. 9763—9769.
 15. Saligheh O., Forouharshad M., Arasteh R., Es-lami-Farsani R., Khajavi R., Yadollah Roudbari B. The effect of multi-walled carbon nanotubes on morphology, crystallinity and mechanical properties of PBT/MWCNT composite nanofibers // *J. Polym. Res.* — 2013. — Vol. 20. — P. 65—1—65—6.
 16. Lysenkov E. A., Gomza Yu. P., Davydenko V. V., Klepko V. V. Struktura ta teplofizychni vlastyvoli system na osnovi oligoetylenglikolyu ta anizometrychnykh nonapovnyuvachiv // *Polimerniy zhurnal.* — 2010. — Vol. 32, No. 2. — P. 99—104.