

Ю.І. Семенцов, С.М. Махно, С.В. Журавський, М.Т. Картель

## ВЛАСТИВОСТІ КОМПОЗИТІВ ПОЛІЕТИЛЕН–ВУГЛЕЦЕВІ НАНОТРУБКИ

Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України  
вул. Генерала Наумова, 17, Київ, 03164, Україна, E-mail: ysementsov@ukr.net

Включення вуглецевих нанотрубок (ВНТ) в матрицю поліетилену в невеликих кількостях (до 5 мас. %) призводить до немонотонної зміни ступеня кристалічності матриці та досліджених електрофізичних і термодинамічних властивостей. Поріг протікання в системах поліетилен–ВНТ, визначений за експериментальними даними електропровідності, знаходиться в межах 0.0015–0.0020 в об'ємних частках. Вміст ВНТ до 2 % підвищує температуру термоокиснювальної деструкції полімера майже на 60 °С. Вплив ВНТ на структуру та властивості композиту тим суттєвіший, чим більший ступінь деагломерації ВНТ.

**Ключові слова:** вуглецеві нанотрубки, поліетилен, наноккомпозити, ступінь кристалічності, електропровідність, термодинамічні властивості, поріг протікання

### ВСТУП

Механічні та термічні властивості ідеальних одношарових вуглецевих нанотрубок (ВНТ) є унікальними і визначаються кількома факторами [1]: високою міцністю  $sp^2$  зв'язків С–С; надщільною упаковкою атомів у графенах; відсутністю чи малою густиною дефектів структури. Як показують розрахунки, середній модуль пружності багатшарових ВНТ складає понад 1.8 ТПа, а виміряна величина – 1.3 ТПа [2]. Завдяки цьому та, враховуючи особливий фактор форми (відношення довжини до діаметра), що складає  $\sim 10^3$ , ВНТ широко використовують для одержання нових надміцних композиційних матеріалів як конструкційного, так і функціонального призначення, яким прогнозують широке застосування в техніці [1, 3, 4].

ВНТ мають тенденцію до агрегації в клубки та снопи [5–7], що утруднює їх рівномірний розподіл у полімерних матрицях [8–10]. Наразі для введення ВНТ в полімери зазвичай застосовують три методи: (1) перемішування в розчині полімерів або лиття плівок із суспензій ВНТ в розчиненому полімері; (2) полімеризація *in situ* суміші ВНТ–мономер; (3) механічне перемішування ВНТ з полімерами у розплаві. В останньому випадку використовують традиційні пристрої для переробки термопластів: двошнекові екструдери, машини для лиття та машини для пресування.

Проте, можна проводити попередню деагломерацію ВНТ, досягаючи стабільних дисперсій у розчинах [11, 12]. Згідно [13], скорочення довжини немодифікованих ВНТ до 1 мкм дозволило одержувати стабільні водні дисперсії з вмістом 0.013 мг/мл без використання поверхнево-активних речовин (ПАР) та солубілізуючих (що підвищують розчинність) груп, а щеплення карбоксильних та тіольних груп на поверхні вкорочених ВНТ збільшує стабільну концентрацію дисперсії до 0.24 мг/мл.

Метою даної роботи було одержання композитів поліетилен (ПЕ) – ВНТ, дослідження їх структурних особливостей, механічних, термодинамічних та кінетичних властивостей в залежності від концентрації багатшарових ВНТ і попереднього їх диспергування кількома методами.

### МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ

Поліетилен – один з найпоширеніших кристалічних полімерів, що має найширше застосування. Характеристики ПЕ: температура плавлення  $T_{пл} = 120–140$  °С, температура склування  $T_{ск} \leq -60$  °С, густина 0.94–0.96 г/см<sup>3</sup>. В цих дослідженнях полімерною матрицею слугував поліетилен високої густини (ПЕВГ). Розмір частинок дисперсного ПЕ до 100 мкм. Багатшарові ВНТ (рис. 1) синтезували методом каталітичного піролізу (CCVD) згідно [14–16], використовуючи залізовмісний каталізатор, що одержували шляхом

співосадження гідроксидів алюмінію, магнію та двовалентного заліза. ВНТ діаметром 10–20 нм вирощували в реакторі місткістю 24 дм<sup>3</sup> з плавним перемішуванням шарів каталізатора за рахунок обертання реактора. Джерелом вуглецю слугували пропан-бутан або пропілен, одержаний в процесі дегідратації

пропанолу. Ступінь конверсії пропілену у вуглець в оптимальних умовах складав близько 80–97 %. Для запобігання агломерації ВНТ в процесі синтезу до каталізатора додавали високодисперсний кремнезем (ВДК) марки А 300.

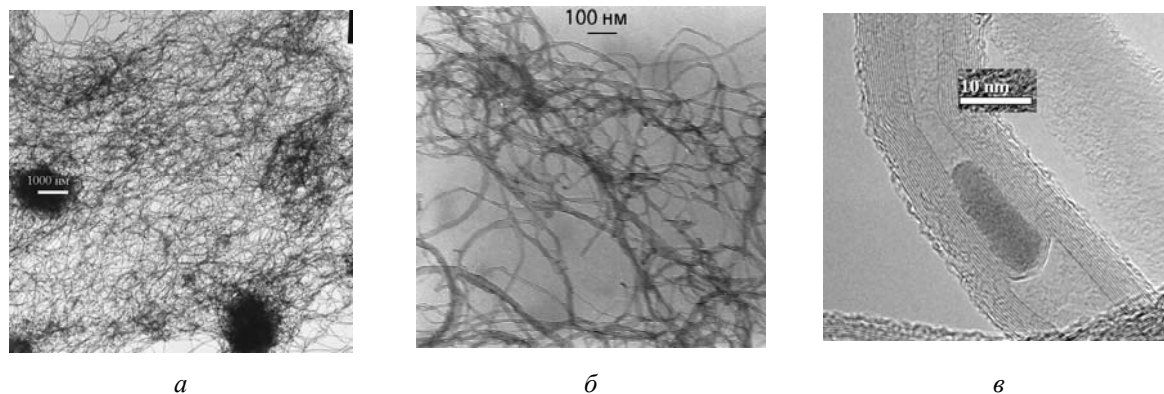


Рис. 1. ТЕМ зразків багат шарових ВНТ, одержаних на каталізаторах складу  $Al_3FeMo_{0.21}$  (а, б, в), та ТЕМ високої роздільної здатності (в)

Синтезований вуглецевий продукт одержували у вигляді порошку, відповідно до ТУ У 24.1-03291669-009:2009 «Нанотрубки вуглецеві», з насипною густиною 24–35 г/дм<sup>3</sup> і масовим вмістом ВНТ 80–94 % (залишок – каталізатор та ВДК). Питома поверхня очищених від каталізатора ВНТ (зольність менше 1 %) визначалась за низькотемпературною десорбцією аргону і сягала 200–400 м<sup>2</sup>/г. Деагломерацію ВНТ проводили шляхом обробки в ультразвуковому диспергаторі УЗД-Н або в універсальному роторному гідродинамічному гомогенізаторі [17] у водних розчинах різного складу. Зразки композитів ПЕВГ–ВНТ з різною концентрацією наповнювача, що мали циліндричну форму діаметром 15 мм та висотою 1.3–1.7 мм, одержували гарячим пресуванням за температури 140 °С і тиску 5 МПа порошок ВНТ, попередньо деагломерованих в рідині, з подальшим перемішуванням з порошком ПЕ та висушуванням суміші. Всі зразки виготовлені в однакових умовах при швидкості нагрівання 5 град./хв та охолодженням 1 град./хв. Структурні характеристики ВНТ і композиту ПЕ–ВНТ визначались методами: трансмісійної електронної мікроскопії (JEM-100CXII), рентгенівської дифракції (ДРОН-3М,

$\lambda_{Co} = 0.179$  нм). Структурні та фазові переходи, а також процеси деструкції полімерних композитів на повітрі досліджували диференційним термічним аналізом (ДТА) і термогравіметричним аналізом (ТГА) на дериватографі Q 1500 D (Угорщина). Вимірювання електропровідності проводили на низьких частотах за кімнатної температури двоконтактним методом за допомогою іммітансметра E7-14. Частотні залежності дійсної та уявної складової комплексної електропровідності ( $\sigma^*$ ) композитів системи ПЕ–ВНТ в діапазоні частот  $10^{-2}$ – $10^6$  Гц одержані на імідансному спектрометрі Solartron SI 1260.

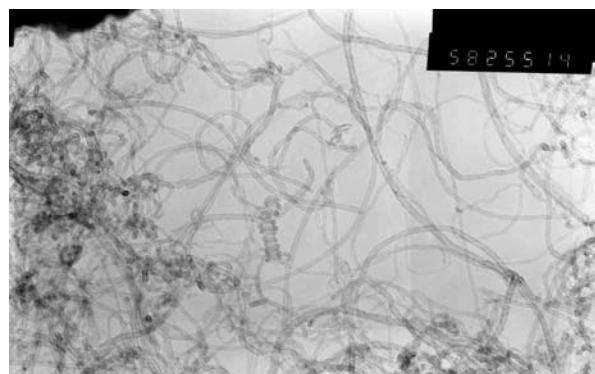
Як видно з рис. 2 а, б, ВНТ, одержані з пропан-бутану, більш неоднорідні. Можна помітити два типи ВНТ: більш «тонкі» та «товсті», хоча в цілому структури достатньо подібні.

#### ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХНЕ ОБГОВОРЕННЯ

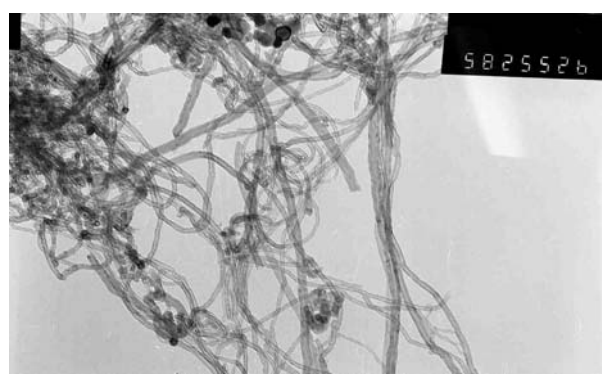
**Вплив багат шарових ВНТ на ступінь кристалічності композитів.** На рис. 3–4 наведено картини рентгенівської дифракції та розрахований із профілю рентгенівських рефлексів ступінь кристалічності композитів ПЕ–ВНТ в залежності від вмісту ВНТ,

очищених та необроблених. Так само, як і для систем, досліджених раніше, поліпропілен (ПП)–ВНТ, фторопласт 4 (Ф-4)–ВНТ [18, 19], введення ВНТ в поліетиленову матрицю демонструє структуроутворюючі властивості ВНТ. Це проявляється (рис. 4) в немонотонній зміні ступеня кристалічності в залежності від вмісту ВНТ. Результат добре узгоджується з даними [20], де показано, що

кристалізація ПЕ за деформації зсуву в присутності одно-, п'яти-, та багат шарових ВНТ призводить до зміни структури ПЕ матриці. Відстані між кристалічними площинами (110) та (002) для системи ПЕ–ВНТ менші за такі в контрольному зразку ПЕ за відсутності ВНТ, а полімерні ланцюжки орієнтовані вздовж вісі ВНТ.



а



б

Рис. 2. ТЕМ зразків багат шарових ВНТ: а – ВНТ-Р з пропілену; б – ВНТ-РВ з пропан-бутану

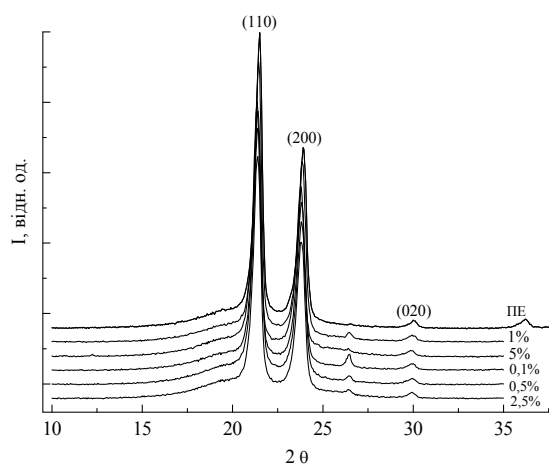


Рис. 3. Рентгенівська дифракція композитів ПЕ–ВНТ з вмістом ВНТ від 0 до 2.5 мас. %

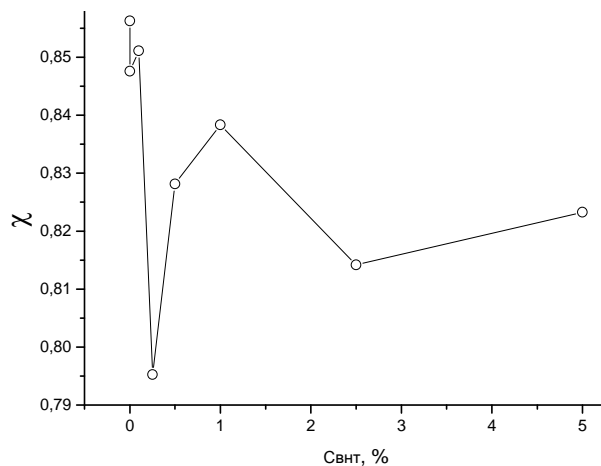


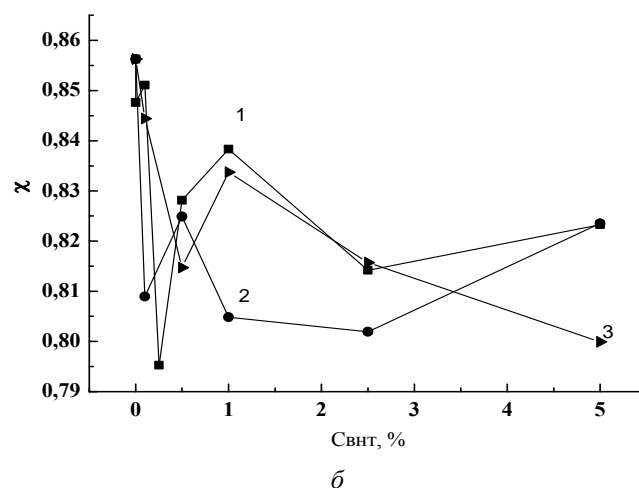
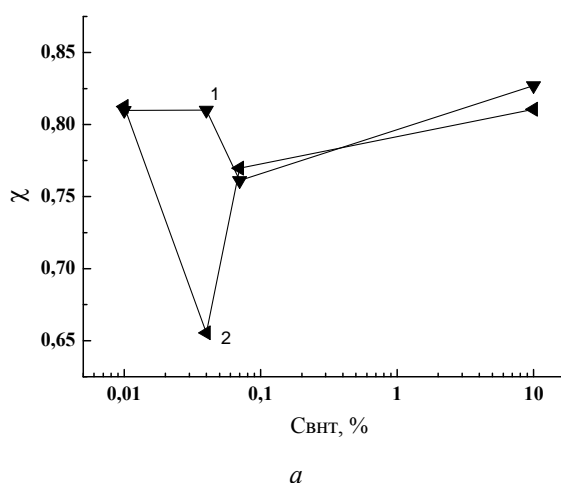
Рис. 4. Залежність ступеня кристалічності ( $\chi$ ) системи ПЕ–ВНТ від вмісту очищених ВНТ

Одношарові ВНТ [21] структурують кристаліти ПЕ таким чином, що вони не розкладаються в киплячих ксиліолах, натомість полімерні ланцюжки трансформуються в аморфну конформацію, проте залишаються орієнтованими вздовж вісі ВНТ. Рефлекси від одношарових ВНТ спостерігались і для волокон системи ПЕ–одношарові ВНТ. В [22] представлено результати дослідження плівок ПЕ,

армованого багат шаровими ВНТ, які одержувались електростатичним розпиленням. За даними рентгеноструктурного аналізу та диференційної скануючої калориметрії, також було показано зменшення ступеня кристалічності. Випробування щодо розтягування показали зростання модуля Юнга на 82 %, зменшення напруги руйнування з 14.3 до 12.4 МПа та деформації руйнування з 3.9 до 1.4 % при

додаванні 5 % ВНТ. Раманівські спектри показали наявність напруг стискання в ВНТ.

На рис. 5 наведено залежності ступеня кристалічності від вмісту ВНТ для систем ПЕ–ВНТ із різною попередньою обробкою агломератів ВНТ. Аналіз залежностей показує, що структурні особливості починаються за менших концентрацій для більш диспергованих ВНТ. Так, для композиту ПЕ–ВНТ з пропан-бутану (рис. 5 а) спадання ступеня кристалічності для неочищених ВНТ спостерігається за концентрації 0.05 мас. %, а для очищених (розмір агломератів більший) лише за концентрації 0.1 %, причому зміна ступеня кристалічності значно менша.



**Рис. 5.** Залежність ступеня кристалічності системи ПЕ – ВНТ від вмісту ВНТ, оброблених різними методами: а – ВНТ з пропан-бутану: 1 – очищені, 2 – неочищені; б – ВНТ з пропілену: 1 – очищені, 2 – очищені та дезінтегровані, 3 – очищені та оброблені ультразвуком

Таким чином, різний рівень гомогенізації агломератів ВНТ впливає на ефективність прояву взаємодії з матрицею ПЕ та призводить до різних значень ступеня кристалічності. Дезінтегровані та оброблені ультразвуком ВНТ в більшій мірі впливають на структурний стан композитів ПЕ–ВНТ у процесі формування.

**Електропровідність систем ПЕВГ – багаточарові ВНТ.** Одним із найпоширеніших напрямів дослідження композиційних матеріалів ПЕ–ВНТ є створення струмопровідних композицій, наприклад [23–25]. Значення порогу протікання в системах ПЕ–ВНТ в різних повідомленнях різняться на кілька порядків

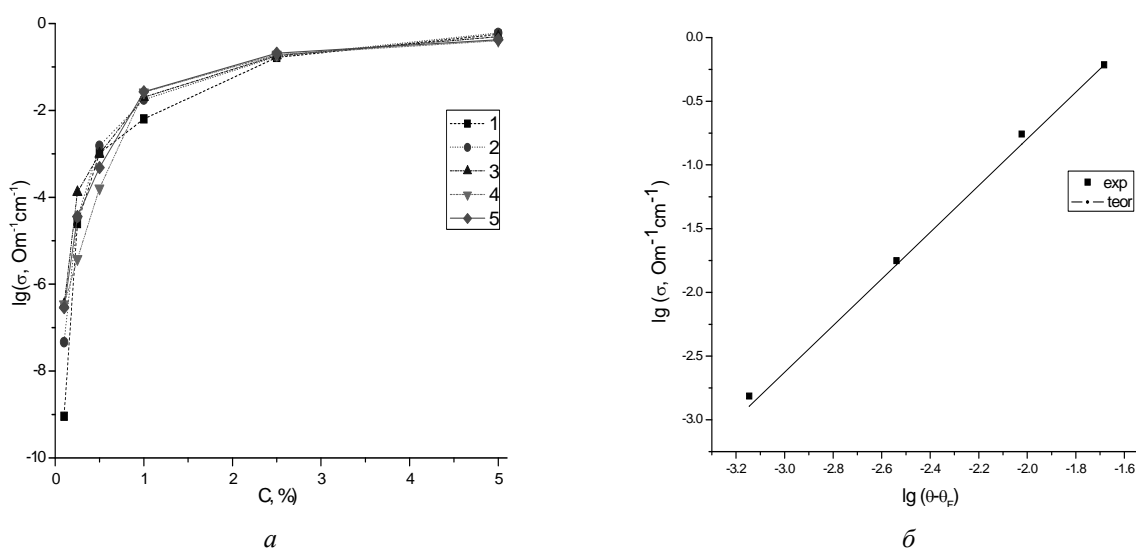
Для систем ПЕ–ВНТ, одержаних з пропілену так само за мінімальної концентрації ВНТ, найбільший ефект зменшення ступеня кристалічності спостерігається для системи з ВНТ, диспергованих в дезінтеграторі, далі для ВНТ, диспергованих ультразвуковою обробкою та просто очищених. Для всіх зразків спостерігається схожа поведінка залежностей: збільшення ступеня кристалічності за дуже малих концентрацій ВНТ, немонотонна зміна ступеня кристалічності, що якісно узгоджується з результатами для систем Ф4–ВНТ, ПП–ВНТ [18, 19].

величини. Так, в [24] повідомляється, що в композиції ПЕ з багаточаровими ВНТ, які одержували шляхом перемішування розплаву в двохшнековому екструдері, поріг протікання спостерігається за концентрації 7.5 мас. %, причому стрибок провідності складає 16 порядків від  $10^{-20}$  до  $10^{-4}$  См/см. За даними [25], в системі ПЕ–ВНТ поріг протікання лежить в межах 0.0004–0.0007 об. % !

Двоконтним методом на змінному струмі проведено дослідження залежностей електропровідності систем ПЕВГ–ВНТ від вмісту ВНТ, попередньо деагломерованих за різними методиками.

Аналіз залежностей електропровідності від концентрації ВНТ для систем, одержаних за різними методиками, показує, що ця характеристика мало чутлива до обраного методу обробки ВНТ. Найменшу провідність за мінімальної концентрації ВНТ має система, наповнена просто очищеними ВНТ, які мають найбільший розмір агрегатів. Стрибок провідності при переході до системи з вмістом 5 мас. % для цієї системи найбільший, складає майже дев'ять порядків. За великої концентрації ВНТ (5 мас. %) провідності усіх систем практично співпадають. Звичайно, що для створення неперервної провідної сітки в матриці полімера велике значення мають розміри наповнювача (довжина агрегатів ВНТ), яка скорочується (зменшується середній розмір,

визначений із даних лазерно-кореляційної спектроскопії) [26] після деагломерації в роторному гомогенізаторі або під дією ультразвуку. Тому під дією двох конкуруючих процесів – скорочення довжини агрегатів, що веде до зростання порогу протікання в системі, та більш рівномірного розподілу менших за розміром агрегатів, що зменшує цю величину, маємо практично рівні значення електропровідностей для зразків з мінімальною концентрацією ВНТ: неочищених з пропан-бутану, очищених та дезінтегрованих ультразвуком і в дезінтеграторі, та зразків, наповнених неочищеними ВНТ з пропілену. Зразок, наповнений неочищеними та дезінтегрованими ВНТ з пропілену, має проміжне значення провідності за мінімальної концентрації ВНТ.



**Рис. 6.** Залежність електропровідності систем ПЕ–ВНТ від вмісту ВНТ (а), попередньо деагломерованих за різними методиками: 1 – очищені з пропілену; 2 – неочищені з пропілену; 3 – неочищені з пропілену, дисперговані ультразвуком; 4 – неочищені з пропан-бутану; 5 – неочищені з пропілену, дисперговані в роторному гомогенізаторі. Скейлінгова залежність (б)  $lg \sigma \sim lg (\theta - \theta_F)$  для визначення параметрів рівняння (1)

Для аналітичного опису залежностей електропровідності від вмісту наповнювача можна використати методи ефективного середовища, теорії імовірності, термодинамічних моделей та ін. [27, 28], але найбільш універсальним є використання теорії перколяції [29–31], за допомогою якої розглядається імовірність утворення кластерів з частинок, що контактують одна з одною. Процеси протікання у наповненій

полімерній системі спостерігаються при відмінності електропровідностей наповнювача і полімера на 5 порядків величини [32]. Опис протікання критичного електричного струму в КМ дається найбільш адекватно за допомогою перколяційної задачі, сформульованої для неперервного середовища. Згідно цієї задачі, кожній точці простору з імовірністю  $p = \theta_F$  відповідає провідність  $\sigma = \sigma_F$  і з імовірністю  $(1-p)$  –

провідність  $\sigma = \sigma_m$ . Поріг протікання в термінах теорії перколяції означає концентрацію наповнювача, при якій відбувається перехід діелектрик-провідник. В цьому випадку в композиційній системі областями з високою провідністю зайнята мінімальна частка простору  $\theta_F$ . Тобто, при критичному значенні імовірності  $p = \theta_F$  в системі спостерігається перехід діелектрик – провідник. При малих  $p$  всі провідні елементи містяться в ізольованих кластерах кінцевого розміру. Зі збільшенням  $p$  середній розмір кластерів зростає і при  $p = \theta_F$  в безмежній системі вперше виникає наскрізний канал провідності, тобто неперервна сітка провідних кластерів. При високих значеннях  $p$  ізольованими одна від одної можуть бути вже непровідні області.

Використовуючи теорію перколяції, отримано наступні вирази для опису

залежності електропровідності  $\sigma$  від вмісту наповнювача [28]:

$$\begin{aligned} \sigma &\sim \sigma_F (\theta - \theta_F)^t, \theta > \theta_F \\ \sigma &\sim \sigma_m (\theta_F - \theta)^q, \theta < \theta_F. \end{aligned} \quad (1)$$

де  $t, q$  – критичні індекси теорії перколяції. Для тривимірних композиційних матеріалів із сферичними частинками наповнювача в теорії перколяції одержано наступні значення порогу і критичних індексів:  $\theta_F = 17$  об. %,  $t = 1.6 \dots 1.9$ ,  $q = 1$ . На практиці можливі суттєві відхилення від теоретично розрахованих значень. Так, наприклад, для системи графіт – полістирен [33]  $\theta_F = 2$  об. % при  $t = 0.35$ ; для системи сажа – ПВХ автори [34] отримали  $\theta_F = 11$  мас. %, а автори [35] –  $9 \dots 9.5$  мас. % при  $t = 1.9 \pm 0.2$ , тоді як автори [25] для системи ПЕ–ВНТ отримали значення  $\theta_F = 0.07$  мас. % при  $t = 2.1$ .

**Таблиця.** Залежність перколяційних параметрів від типу ВНТ в ПЕ

Тип ВНТ	$\theta_F$ , об. %	$t$	$\sigma_F$ , (Ом·см) <sup>-1</sup>	$C_m$ , % мас.
очищені із пропілену	0.00155	1.86	$9.9 \times 10^2$	0.36
неочищені дезінтегровані із пропілену	0.00145	1.83	$8.8 \times 10^2$	0.33
неочищені із пропілену	0.00175	1.86	$1.1 \times 10^3$	0.41
очищені після ультразвукового диспергатора	0.00195	1.83	$1.1 \times 10^3$	0.47
неочищені із пропан-бутану	0.00185	1.80	$1.0 \times 10^3$	0.45

Пороги перколяції  $\theta_F$  деяких систем ПЕ–ВНТ, що розраховані за рівнянням (1) та наведені в таблиці, отримано фітінгом з експериментальних значень, зображених на рис. 6, та з урахуванням лінійної залежності  $\lg \sigma \sim \lg (\theta - \theta_F)$  для значень електропровідності, вищих за  $\theta_F$ . Об’ємний  $\theta$  вміст ВНТ в полімері розраховувався із масового  $C_m$ , використовуючи значення густини ПЕ  $\rho_p = 0.94$  та ВНТ  $\rho_{ВНТ} \sim 1.98$  г/см<sup>3</sup> (в наближенні, що густина стінки ВНТ  $\approx 2.2$  г/см<sup>3</sup>, а діаметр отвору приблизно відповідає товщині стінки).

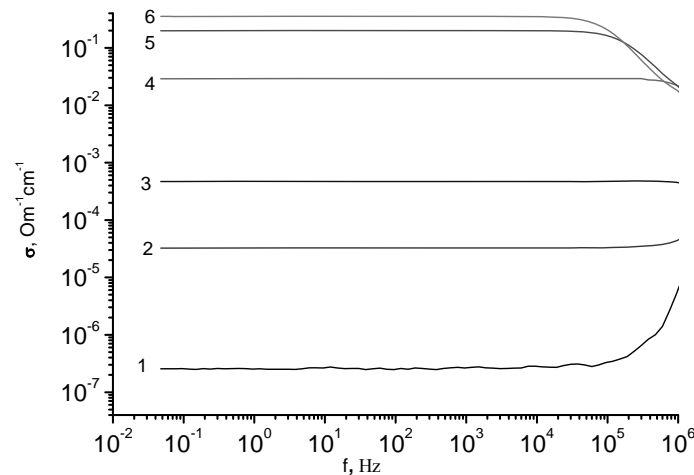
Найнижче значення порогу перколяції має система ПЕ–неочищені ВНТ із пропілену дезінтегровані. В цьому випадку забезпечується найбільш рівномірний розподіл ВНТ в полімері та найімовірніше скорочення їхніх агломератів. Показник

ступеня  $t \sim 1.8$  (що характерно для тривимірних систем) і мало змінюється для усіх розглянутих систем. Суттєвих змін значень порогу перколяції (в 1.35 рази) також не спостерігається, що вказує на відсутність таких змін в аспектному співвідношенні (відношення довжини до товщини) агломератів ВНТ, а змінювався, в основному, їхній розмір. З іншого боку, відносно стабільні результати щодо електропровідності розглянутих систем вказують на суттєву роль полімера в утворенні електропровідних кластерів.

Це може бути пов’язано з розподілом наповнювача в полімерній матриці за умови, що частинки полімера мають значно більший розмір, ніж частинки наповнювача [25]. При механічному змішуванні наповнювач покриває поверхню полімерних частинок, а

при гарячому пресуванні ця структура мало змінюється і наповнювач залишається на межі зерен полімера. Отже, може утворюватись кластерна електропровідна структура із концентрацією ВНТ, вищою від середньої, і комірки з чистим полімером. В цьому випадку системи ПЕ–ВНТ мають досить низький поріг перколяції і відносно низький вплив розміру агломератів ВНТ на перколяційні властивості систем.

З наведених частотних залежностей (рис. 7) видно, що електропровідність композитів не залежить від частоти змінного електричного поля майже до  $10^5$  Гц. Це дає підстави для використання перколяційних рівнянь (відсутність прояву релаксаційних процесів) для визначення критичних індексів та інших параметрів КМ для прогнозування поведінки електропровідності від вмісту наповнювача, використовуючи експериментальні результати, одержані на змінному струмі.



**Рис. 7.** Залежність електропровідності від частоти системи ПЕ–ВНТ з різним вмістом ВНТ мас. %: 1 – 0.1, 2 – 0.25, 3 – 0.5, 4 – 1, 5 – 2.5, 6 – 5

Необхідно зазначити, що до порогу перколяції (рис. 7) частотні залежності електропровідності вказують на переважно ємнісний вклад реактивної складової в процесах протікання струму (загин кривих вгору на частотах, вищих за  $10^5$  Гц), а після порогу перколяції – спостерігається індуктивний характер протікання (загин кривих вниз на частотах, вищих за  $10^5$  Гц), що пов'язано з резонансними явищами електричної схеми вимірювання. Частотна залежність електропровідних систем на змінному струмі описується рівнянням:

$$\sigma(f) = \sigma_{DC} + Af^n, \quad (2)$$

де  $\sigma(f)$  – дійсна складова комплексної електропровідності, що залежить від частоти,  $f$  – частота,  $A$  – коефіцієнт пропорційності,  $n$  – показник ступеня, значення якого приблизно дорівнює 0.8 для стрибкового механізму провідності. Тільки при вмісті

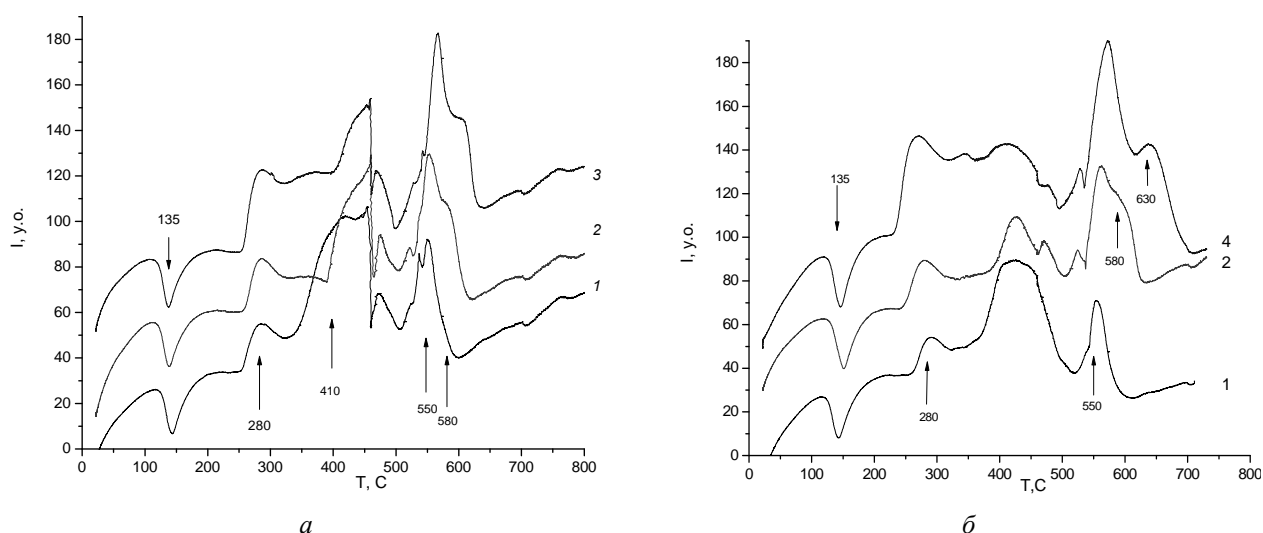
ВНТ 0.1 мас. % (крива 1) частотна залежність описується рівнянням (2) і тільки в частотному діапазоні до  $5 \times 10^5$  Гц з критичною частотою приблизно  $5 \times 10^4$  Гц.

**Термодинамічні характеристики ПЕВГ–багатошарові ВНТ.** Дослідженню термодинамічних характеристик полімерів, зокрема поліетилену, приділяється достатньо уваги як з метою зниження температур фазових переходів за умов каталітичної переробки або розкладання вторинного поліетилену так і для підвищення термоокисної стійкості за практичного використання. Так, за даними [36], ендотермічний пік каталітичного розкладання вторинного ПЕ в атмосфері аргону зсувається в область менших температур при використанні каталізаторів наступним чином: ПЕ – 469 °С; ПЕ + модифікована глина (4н H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) – 435 °С; ПЕ + НМСМ-41(140) – 415 °С; ПЕ+АС(5.8 %) – 398 °С. Тобто

наявність оксидів алюмінію, кремнію, заліза тощо або їх сумішей призводить до зниження температури каталітичного розкладу ПЕ. У [37] дослідження хімічних перетворень та термоокисної стійкості ПЕВТ та ПЕВТ з модифікованою поверхнею фосфор- та ванадій-оксидними наноструктурами показали, що майже всі стадії деструкційного процесу, а саме: плавлення (ендотермічний пік при 106 °С), розкладання завдяки низькотемпературному окисненню (екзотермічний ефект з максимумом 240 °С), складний багатоступеневий процес окиснення із великою кількістю екзотермічних (за температур 359, 392, 410, 435 і 452 °С) та ендотермічного (425 °С) ефектів, заключний процес остаточної (практично 100 %) деструкції (екзотермічний ефект біля 485 °С) за рахунок хімічної модифікації зміщуються в область більш високих температур на 20–90 °С.

У [38] методом термогравіметрії, суміщеним з інфрачервоною газовою хроматографією – мас-спектрометриєю показано, що присутність багатшарових ВНТ в складі лінійного поліетилену дещо затримує теплове випаровування (на 15–20 °С) без зміни теплового механізму деградації. У той же час початок термоокиснювальної деструкції на повітрі затримується більш ніж на 100 °С незалежно від концентрації ВНТ в діапазоні 0.5–3.0 мас. %. Стабілізація властивостей ПЕ, на думку авторів, відбувається завдяки утворенню тонкої захисної плівки композиту ПЕ–ВНТ, наявність якої визначено методами скануючої та атомної силової мікроскопії та інфрачервоної спектроскопії (FTIR), що також підтверджує суттєву взаємодію ПЕ з багатшаровими ВНТ.

На рис. 8–9 наведені результати проведеного нами дослідження ДТА та ТГА зразків КМ з різним вмістом ВНТ.



**Рис. 8.** Результати ДТА для композитів ПЕВГ–ВНТ одержаних після перемішування ПЕВГ з ВНТ в кульовому планетарному млині (а) та після формування зразків при температурі розплаву полімера при 5 МПа (б) з різним вмістом ВНТ %: 1 – 0, 2 – 1, 3 – 2, 4 – 4

З рис. 8 видно, що температура ендотермічного піку плавлення полімера (біля 135 °С) немонотонно залежить від вмісту ВНТ і може свідчити про зміну кристалічності ПЕ (рис. 8 б) та теплопровідності композитів в цілому. Другий екзотермічний пік, що характеризує видалення низькомолекулярних фракцій із полімера (біля 280 °С), зсувається на кілька градусів в високотемпературну область при

збільшенні вмісту ВНТ до 2 % (рис. 8 а) і вказує на підвищення температури реалізації цього процесу. Для переплавлених зразків (рис. 8 б) видно, що вказаний пік (біля 280 °С) зсувається в низькотемпературну область майже на 20 градусів при підвищенні вмісту ВНТ до 4 %, тобто введення значної кількості ВНТ в полімер може провокувати збільшення низькомолекулярних фрагментів в полімері після обробки в кульовому



планетарному млині. Температура наступного піку (біля 410 °С) термоокиснювальної деструкції полімера підвищується при збільшенні вмісту ВНТ до 2 % майже на 60 градусів і зменшується сумарний вклад в енергію цього процесу, а при зростанні вмісту ВНТ до 4 % – температура перетворення зменшується, а енергетичний вклад зростає. При подальшому підвищенні

температури спостерігаються ендотермічні піки (біля 550 °С) приблизно при однаковій температурі для всіх композитів. І завершуються криві ДТА екзотермічним піком, який збільшується та роздвоюється в високотемпературну область при збільшенні вмісту ВНТ, що характеризує підвищення температури деструкції залишків полімера та ВНТ.

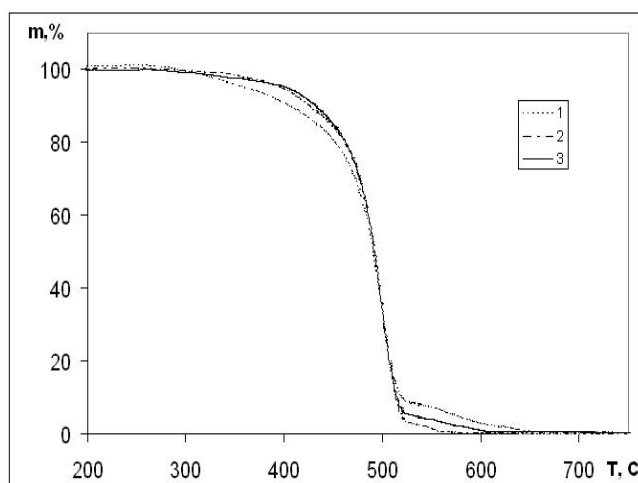


Рис. 9. Залежності втрати маси композитів ПЕВТ–ВНТ від температури з вмістом ВНТ %: 1 – 4, 2 – 0, 3 – 2

З рис. 9, за втратою маси можна вирахувати кількість речовини, що брала участь в процесі остаточної деструкції. Для ПЕ вона сягає приблизно 3 % і зростає до 9 % при вмісті ВНТ 4 %. Необхідно вирахувати масу ВНТ, що деструктують в останню чергу на температурній шкалі.

#### ВИСНОВКИ

Одержані композитні системи поліетилен–ВНТ та досліджені особливості їх структури, концентраційна поведінка електропровідності. Показано, що включення ВНТ в матрицю поліетилену в невеликих кількостях (до 5 мас. %)

призводить до немонотонної зміни ступеня кристалічності матриці, що проявляється на досліджених властивостях. Вплив ВНТ на структуру та властивості композиту тим суттєвіший, чим більша однорідність розподілу ВНТ. Поріг протікання в системах поліетилен–ВНТ, визначений за експериментальними даними електропровідності, знаходиться в межах 0.0015–0.0020 в об'ємних частках. Введення в поліетилен невеликої кількості ВНТ (до 2 %) підвищує температуру термоокиснювальної деструкції полімера майже на 60 градусів.

## Свойства композитов полиэтилен–углеродные нанотрубки

Ю.І. Семенцов, С.М. Махно, С.В. Журавський, М.Т. Картель

*Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины  
ул. Генерала Наумова, 17, Киев, 03164, Украина, ysementsov@ukr.net*

*Введение углеродных нанотрубок (УНТ) в матрицу полиэтилена в небольших количествах (до 5 масс. %) приводит к немономонному изменению степени кристалличности матрицы и исследованных электрофизических и термодинамических свойств. Порог протекания в системах полиэтилен–УНТ, определенный из экспериментальных данных по электропроводности, находится в пределах 0.0015–0.0020 в объемных долях. Содержание УНТ до 2 % повышает температуру термоокислительной деструкции полимера почти на 60 °С. Влияние УНТ на структуру и свойства композита тем существеннее, чем больше степень деагломерации УНТ.*

**Ключевые слова:** углеродные нанотрубки, полиэтилен, нанокompозиты, степень кристалличности, электропроводность, термодинамические свойства, порог протекания

## Properties of polyethylene–carbon nanotubes composites

Yu.I. Sementsov, S.N. Makhno, S.V. Zhuravsky, M.T. Kartel

*Chuiiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine  
17 General Naumov Str., Kyiv, 03164, Ukraine, ysementsov@ukr.net*

*The production of stable dispersions of carbon nanotubes (CNTs), synthesized by CVD, in different liquids, is one of the methods of preparation of CNTs for introduction into polymeric matrix. The aim of this work is to produce composites of polyethylene (PE) – CNT, and the study of their structural characteristics, mechanical, thermodynamic, and kinetic properties as dependent on the concentration of multi-walled CNTs and the preliminary dispersion by several methods. Multi-walled CNTs were synthesized by catalytic pyrolysis (CCVD) using iron-containing catalyst in admixture with pyrogenic silica (grade A 300), which was prepared by coprecipitation of hydroxides of aluminum, magnesium and divalent iron. CNTs with a diameter of 10–20 nm were grown in a reactor with a volume of 24 dm<sup>3</sup> with a smooth mixing of the catalyst layers due to rotation of the reactor. Deagglomeration of CNTs was carried out by processing in an ultrasonic dispergator or in a device that combines the cavitation mixing and shear deformation in aqueous solutions of different composition. Composite samples of the of PE–CNT with different concentration of the filler obtained by hot pressing at the temperature of 140 °C and the pressure of 5 MPa of polyethylene powders. Their surface was pre-deposited CNTs from stable aqueous dispersions. The structural characteristics of the CNTs and the composite of PE–CNTs is determined by the methods of transmission electron microscopy (JEM-100CXII), X-ray diffraction (DRON-3M,  $\lambda_{Co} = 0.179$  nm). Structural and phase transitions and the processes of destruction of polymer composites in air are investigated by methods of DTA and DTG on a derivatograph Q 1500 D (Hungary). Electric conductivity at low frequencies (0.1, 1 and 10 kHz) was measured by double contact method with an immittancemeter E7-14. The frequency dependence of complex electric conductivity of the composites was evaluated from calculations of the impedance spectra in the frequency range 10<sup>2</sup>–10<sup>6</sup> Hz obtained by an impedance spectrometer Solartron SI 1260. The carbon nanotubes (CNTs) introduction in a matrix of polyethylene in small amounts (up to 5 wt. %) leads to a nonmonotonic change of the degree of crystallinity of the matrix. Their electrophysical and thermodynamic properties were studied. The percolation threshold in systems PE–CNTs from certain experimental data on the electrical conductivity is in the range 0.0015–0.0020 in volume. The content CNT to 2 % increases the temperature of the thermal oxidative degradation of the polymer by almost 60 °C. Influence of CNTs on the structure and properties of the composite is the more significant, the greater the degree of CNTs deagglomeration.*

**Keywords:** carbon nanotubes, polyethylene, nanocomposites, degree of crystallinity, electroconductivity, thermodynamic properties, percolation threshold

## ЛИТЕРАТУРА

1. Раков Э.Г. Нанотрубки и фуллерены: Учебное пособие. – Москва: Университетская книга, Логос, 2006. – 376 с.
2. Treacy M.M.J., Ebbesen T.W., Gibson J.M. Exceptionally high Young's modulus observed for individual carbon nanotubes // *Nature*. – 1996. – V. 381. – P. 678–680.
3. Микитаев А.К., Козлов Г.В., Заиков Г.Е. Полимерные нанокомпозиты: многообразие структурных форм и приложений. – Москва: Наука, 2009. – 278 с.
4. Макунин А.В., Чеченин Н.Г. Полимер-наноуглеродные материалы для космических технологий. Часть I. Синтез и свойства наноуглеродных структур: Учебное пособие. – Москва: Университетская книга, 2011. – 150 с.
5. Hao Y., Qunfeng Z., Fei W. et al. Agglomerated CNTs synthesized in a fluidized bed reactor: Agglomerate structure and formation mechanism // *Carbon*. – 2003. – V. 41. – P. 2855–2863.
6. Wei F., Zhang Q., Qian W.-Z. et al. The mass production of carbon nanotubes using a nanoagglomerate fluidized bed reactor: A multiscale space–time analysis, *Powder Technol.* – 2008. – V. 183. – P. 10–20.
7. Krivoruchko O.P., Maksimova N.I., Zaikovskii V.I., Salanov A.N. Study of multiwalled graphite nanotubes and filaments formation from carbonized products of polyvinyl alcohol via catalytic graphitization at 600–800 °C in nitrogen atmosphere // *Carbon*. – 2000. – V. 38. – P. 1075–1082.
8. Zhao Q., Wagner H.D. Raman spectroscopy of carbon nanotube – based composites // *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*. – 2004. – V. 362. – P. 2407–2424.
9. Bauhofer W., Kovacs J.Z. A review and analysis of electrical percolation in carbon nanotube polymer composites // *Comp. Sci. Technol.* – 2009. – V. 69, N 10. – P. 1486–1498.
10. Bokobza L. Multiwall carbon nanotube elastomeric composites: A review. *Polymer*. – 2007. – V. 48. – P. 4907–4920.
11. Jaime C. Grunlana, Lei Liua, Oren Regev. Weak polyelectrolyte control of carbon nanotube dispersion in water // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2008. – V. 317. – P. 346–349.
12. Wang Z., Shirley M.D., Meikle S.T. et al. The surface acidity of acid oxidised multi-walled carbon nanotubes and the influence of in-situ generated fulvic acids on their stability in aqueous dispersions // *Carbon*. – 2009. – V. 47. – P. 73–79.
13. Marsh D.H., Rance G.A., Zaka M.H. et al. Comparison of the stability of multiwalled carbon nanotube dispersions in water // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2007. – V. 9. – P. 5490–5496.
14. CARBON NANOTUBES. Ukrainian Standard: TU U 24.1-03291669-009:2009 (ISC NAS of Ukraine).
15. Мележик А.В., Семенцов Ю.И., Янченко В.В. Synthesis of thin carbon nanotubes on co-precipitated metaloxide catalysts // *Журн. прикл. химии*. – 2005. – Т. 78, вып. 6. – С. 938–946.
16. Семенцов Ю.И., Мележик А.В., Приходько Г.П. и др. Синтез, структура, физико-химические свойства наноуглеродных материалов. Физико-химия наноматериалов и супрамолекулярных структур. Т. 2 / под ред. А.П. Шпака, П.П. Горбика. – Киев: Наук. думка, 2007. – С. 116.
17. Овчаренко М.С. Вплив конструктивних та режимних параметрів на енергетичні характеристики багатофункціонального гідродинамічного агрегату–гомогенізатора: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. техн. наук: спец. 05.05.17 «Гідравлічні машини та гідропневмоагрегати». – Суми, 2013. – 23 с.
18. Семенцов Ю.И., Приходько Г.П., Картель М.Т. та ін. Композити поліпропілен – вуглецеві нанотрубки: структурні особливості, фізико-хімічні властивості // *Поверхность: Сб. научных трудов*. – 2012. – Вып. 4(19). – С. 203–212.
19. Sementsov Yu.I., Melezhyk A.V., Pyatkovsky M.L. et al. Properties of PTFE-MWNT Composite Materials / *Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials*. NATO Security through Science. Series A: Chemistry and biology. – Springer Science + Business Media, 2007. – P. 757–763.
20. Minus M.L., Chae H.G., Kumar S. Polyethylene Crystallization Nucleated by Carbon Nanotubes under Shear // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. – 2012. – V. 4, Iss. 1. – P. 326.
21. Xu Y., Ray G., Abdel-Magid B. Thermal behavior of single-walled carbon nanotube polymer matrix composites // *Composites: Part A*. – 2006. – V. 37. – P. 114–121.
22. Bakshi S.R., Tercero J.E., Agarwal A. Synthesis and characterization of multiwalled carbon nanotube reinforced ultra high molecular weight polyethylene composite by electrostatic spraying technique // *Composites: Part A*. – 2007. – V. 38. – P. 2493–2499.
23. Mc Nally T., Potschke P., Halley P. et al. Polyethylene multiwalled carbon nanotube composites // *Polymer*. – 2005. – V. 46. – P. 8222–8232.
24. Новак Д.С., Березненко Н.М., Шостак Т.С. и др. Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент–техника и технология его изготовления и применения // *Сборник научных трудов. ИСМ НАН Украины*. – 2011. – Вып. 14. – С. 394–399.
25. Lisunova M.O., Mamunya Ye.P., Lebovka N.I., Melezhyk A.V. Percolation behavior of ultrahigh molecular weight polyethylene/ multi-walled carbon nanotubes composites // *European Polymer J.* – 2007. – V. 43. – P. 949–958.
26. Kovalska E.O., Sementsov Yu.I. Carbon nanotubes deagglomeration in aqueous solutions / *Nanomaterials Imaging Techniques, Surface Studies, and Applications* / Springer Science. – Business Media New York, 2013. – P. 61–72.

27. Чмутин И.А., Летагин С.В., Шевченко В.Г. и др. Электропроводящие полимерные композиты: структура, контактные явления, анизотропия // Высокомолекулярные соединения. – 1994. – Т. 36, № 4. – С. 699–713.
28. Шевченко В.Г., Пономаренко А.Т. Процессы переноса в электропроводящих дисперсно-наполненных полимерных композитах // Успехи химии. – 1983. – Т. 52, вып. 8. – С. 1336–1339.
29. Smith L.N. Lobb C.J. Percolation in two-dimensional conductor-insulator networks with controllable anisotropy // Phys. Rev. B. – 1979. – V. 20, N 9. – P. 3653–3658.
30. Займан Дж. Модели беспорядка. Теоретическая физика однородно неупорядоченных систем: пер с англ. – Москва: Мир, 1982. – 592 с.
31. Эфрос А.Л. Физика и геометрия беспорядка. – Москва: Наука, 1982. – 176 с.
32. Charlaix E., Guyon E., Rivier N. A criterion for percolation threshold in a random array of plates // Sol. St. Comm. – 1984. – V. 50, N 11. – P. 999–1002.
33. Мамуня Є.П. Електрична та термічна провідність полімерних композицій з дисперсними наповнювачами // Укр. хим. журнал. – 2000. – Т. 66, № 3. – С. 55–58.
34. Quivy A., Deltour R., Jasen A. et al. Transport phenomena in polymer-graphite composite materials // Phys. Rev. B. – 1989. – V. 39, N 2. – P. 1026–1030.
35. Balberg I., Binenbaum N., Bozovsky S. Anisotropic percolation in carbon black – polyvinylchloride composites // Sol. St. Comm. – 1983. – V. 47, N 12. – P. 989–992.
36. Vocchini S., Frache A., Camino G., Claes M. Polyethylene thermal oxidative stabilisation in carbon nanotubes based nanocomposites // European Polymer Journal. – 2007. – V. 43, Iss. 8. – P. 3222–3235.
37. Трифонов С.А., Соснов Е.А., Малыгин А.А. Химические превращения и термоокислительная устойчивость полиэтилена с фосфор- и ванадийокисильными наноструктурами на поверхности // Известия Российского государственного педагогического института им. А.И. Герцена. – 2005. – Т. 5, № 13. – С. 219–232.
38. Sokolov Y.A., Shubanov S.M., Kandyrin L.B., Kalugin E.V. Polymer nanocomposites. Structures. Properties, Plastics. – 2009. – N 3. – P. 18–23.

#### REFERENCES

1. Rakov E.H. *Nanotubes and fullerenes: a Training manual*. (Moscow: University book, Logos, 2006). [in Russian].
2. Treacy M.M.J., Ebbesen T.W., Gibson J.M. Exceptionally high Young's modulus observed for individual carbon nanotubes. *Nature*. 1996. **381**: 678.
3. Mykytaev A.K., Kozlov H.V., Zaykov H.E. *Polymer nanocomposites: variety of structural forms and applications*. (Moscow: Nauka, 2009). [in Russian].
4. Makunyn A.V., Chechenyn N.H. *Polymer-nanocarbon materials for space technologies. Band 1. Synthesis and properties of nanocarbon structures: textbook*. (Moscow: University book, 2011). [in Russian].
5. Hao Y., Qunfeng Z., Fei W., Weizhong Q., Guohua L. Agglomerated CNTs synthesized in a fluidized bed reactor: Agglomerate structure and formation mechanism. *Carbon*. 2003. **41**(14): 2855.
6. Wei F., Zhang Q., Qian W.-Z., Yu H., Wang Y., Luo G.-H., Xu G.-H., Wang D.-Zh. The mass production of carbon nanotubes using a nanoagglomerate fluidized bed reactor: A multiscale space–time analysis. *Powder Technol.* 2008. **183**(1): 10.
7. Krivoruchko O.P., Maksimova N.I., Zaikovskii V.I., Salanov A.N. Study of multiwalled graphite nanotubes and filaments formation from carbonized products of polyvinyl alcohol via catalytic graphitization at 600–800 °C in nitrogen atmosphere. *Carbon*. 2000. **38**(7): 1075.
8. Zhao Q., Wagner H.D. Raman spectroscopy of carbon nanotube – based composites. *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*. 2004. **362**(1824): 2407.
9. Bauhofer W., Kovacs J.Z. A review and analysis of electrical percolation in carbon nanotube polymer composites. *Comp. Sci. Technol.* 2009. **69**(10): 1486.
10. Bokobza L. Multiwall carbon nanotube elastomeric composites. A review. *Polymer*. 2007. **48**(17): 4907.
11. Grunlan J.C., Liu L., Regev O. Weak polyelectrolyte control of carbon nanotube dispersion in water. *J. Colloid Interface Sci.* 2008. **317**(1): 346.
12. Wang Zh., Shirley M.D., Meikle S.T., Whitby R.L.D., Mikhailovsky S.V. The surface acidity of acid oxidised multiwalled carbon nanotubes and the influence of in-situ generated fulvic acids on their stability in aqueous dispersions. *Carbon*. 2009. **47**(1):73.
13. Marsh D.H., Rance G.A., Zaka M.H., Whitby R.J., Khlobystov A.N. Comparison of the stability of multiwalled carbon nanotube dispersions in water. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2007. **9**: 5490.
14. Ukrainian Standard: TU U 24.1-03291669-009:2009. CARBON NANOTUBES. (ISC NAS of Ukraine).

15. Melezhyk A.V., Sementsov Yu.I., Yanchenko V.V. Synthesis of thin carbon nanotubes on co-precipitated metaloxide catalysts. *Russ. J. Appl. Chem.* 2005. **78**(6): 938.
16. Sementsov Yu.I., Melezhyk O.V., Prikhod'ko G.P. et al. Synthesis, structure, physico-chemical properties of nanocarbon materials. *Physical chemistry on nanomaterials and supramolecular structures*. (Kyiv: Naukova dumka, 2007). [in Russian].
17. Ovcharenko M.S. Ph.D. Thesis. (Sumy, 2011). [in Ukrainian].
18. Sementsov Yu.I., Prikhod'ko H.P., Kartel M.T., Makhno S.M., Hrabovs'kyu Yu.Ye., Alyeksyeyev O.M., Pinchuk-Ruhai T.M.. Composites polypropylene – carbon nanotubes: structural features, physico-chemical properties. *Poverkhnya (Surface)*. 2012. **4**: 203. [in Ukrainian].
19. Sementsov Yu.I., Melezhyk A.V., Pyatkovsky M.L. et al. Properties of PTFE-MWNT Composite Materials. *Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials. NATO Security through Science. Series A: Chemistry and biology. Springer Science + Bussines Media*. 2007. 757.
20. Minus M.L., Chae H.G., Kumar S. Polyethylene Crystallization Nucleated by Carbon Nanotubes under Shear. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2012. **4**(1): 326.
21. Xu Y., Ray G., Abdel-Magid B. Thermal behavior of single-walled carbon nanotube polymer matrix composites. *Composites Part A*. 2006. **37**(1): 114.
22. Bakshi S.R., Tercero J.E., Agarwal A. Synthesis and characterization of multiwalled carbon nanotube reinforced ultra high molecular weight polyethylene composite by electrostatic spraying technique. *Composites Part A*. 2007. **38**(12): 2493.
23. Mc Nally T., Potschke P., Halley P., Murphyc M., Martinc D., Belld S.E.J., Brennane G.P., Beinf D., Lemoineg P., Quinn J.P. Polyethylene multiwalled carbon nanotube composites. *Polymer*. 2005. **46**(19): 8222.
24. Novak D.S., Bereznenko N.M., Shostak T.S. Strumipriva on the nanocomposites of polyethylene. Rock destruction and metal-working tools – technology of manufacture and applications. *Collection of scientific papers. The ISM NAS of Ukraine*. 2011. **14**: 394. [in Russian].
25. Lisunova M.O., Mamunya Ye.P., Lebovka N.I., Melezhyk A.V. Percolation behaviour of ultrayigh molecular weight polyethylene/ multi-walled carbon nanotubes composites. *Eur. Polym. J.* 2007. **43**(3): 949.
26. Kovalska E.O., Sementsov Yu.I. Carbon nanotubes deagglomeration in aqueous solutions. *Nanomaterials Imaging Techniques, Surface Studies, and Applications*. (New York: Springer Science+Bussines Media, 2013).
27. Chmutin I.A., Letyagin S.V., Shevchenko V.G. Conductive polymer composites: structure, contact phenomena, anisotropy. *Polym. Sci.* 1994. **36**(4): 699. [in Russian].
28. Shevchenko V.H., Ponomarenko A.T. Transport processes in electrically conducting particulate-filled polymer composites. *Russ. Chem. Rev.* 1983. **52**(8): 1336. [in Russian].
29. Smith L.N. Percolation in two-dimensional conductor-insulator networks with controllable anisotropy. *Phys. Rev. B*. 1979. **20**(9): 3653.
30. Ziman J.Z.M. *Models of disorder: the theoretical physics of homogeneously disordered systems*. (New York: Cambridge University Press, 1979).
31. Efros A. L. *Physics and geometry of disorder*. (Moscow: Nauka, 1982). [in Russian].
32. Charlaix E., Guyon E., Rivier N. A criterion for percolation threshold in a random array of plates. *Solid. State Commun.* 1984. **50**(11): 999.
33. Mamunya Ye.P. Electrical and thermal conductivity of polymer composites with dispersed fillers. *Ukrainian Chemistry Journal*. 2000. **66**(3): 55. [in Ukrainian].
34. Quivy A., Deltour R., Jasen A.G., Wyder P. Transport phenomena in polymer-graphite composite materials. *Phys. Rev. B*. 1989. **39**(2): 1026.
35. Balberg I., Binenbaum N., Bozovsky S. Anisotropic percolation in carbon black – polyvinylchloride composites. *Solid. State Commun.* 1983. **47**(12): 989.
36. Bocchini S., Frache A., Camino G., Claes M. Polyethylene thermal oxidative stabilisation in carbon nanotubes based nanocomposites. *Eur. Polym. J.* 2007. **43**(8): 3222.
37. Tryfonov S.A., Sosnov E.A, Malygin A.A. Chemical transformations and thermo-oxidative resistance of polyethylene with a phosphorus – and anadyomene nanostructures on a surface. *Izvestia Russian State Pedagogical A.I. Herzen Institute*. 2005. **5**(13): 219. [in Russian].
38. Sokolov Y.A., Shubananov S.M., Kandyrin L.B., Kalugin E.V. Polymer nanocomposites. Structures. Properties. *Plastics*. 2009. **3**: 18.

Надійшла 03.03.2016, прийнята 18.04.2017