

ЕЛЕКТРО- ТА ТЕПЛОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ СИСТЕМИ ПОЛІПРОПІЛЕН – ВУГЛЕЦЕВІ НАНОТРУБКИ

О.М. Гаркуша, С.М. Махно, Г.П. Приходько,
Ю.І. Семенцов, М.Т. Картель

*Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України
вул. Генерала Наумова 17, 03164 Київ, oksana.garkusha@gmail.com*

Методами рентгенівської дифракції, теплофізичними (диференціальний термічний аналіз, теплопровідність) та електрофізичним (електропровідність на низьких частотах) досліджено особливості процесів структуроутворення композитів системи поліпропілен – вуглецеві нанотрубки в залежності від вмісту наповнювача.

Показано, що нелінійний характер залежності теплопровідності від вмісту наповнювача пов'язаний зі зміною надмолекулярної структури полімеру. Додаткова термообробка композитів сприяє більш рівномірному розподілу наночастинок наповнювача в матриці полімеру, що знижує ступінь кристалічності полімеру та його теплостійкість.

Вступ

Полімерні композити, що містять вуглецеві нанотрубки (ВНТ), є предметом уваги багатьох дослідників значну кількість років [1, 2]. Підвищений інтерес до таких об'єктів зумовлений їх багатофункціональністю, що забезпечується різноманітними властивостями нанотрубок, зокрема жорсткістю, високими значеннями модуля пружності при розтягуванні (~1 ТПа), електро- та теплопровідності. Введення нанотрубок до складу композитів дозволяє розширити діапазон робочих температур полімерів. Композити з ВНТ розсіюють і поглинають електромагнітне випромінювання різних діапазонів, мають антистатичні властивості тощо.

Усі вказані властивості можуть бути одержані за умови рівномірного розподілу ВНТ у матриці полімеру [3, 4], що є актуальною технологічною проблемою, оскільки незалежно від методу синтезу, ВНТ отримують у вигляді агрегатів (лінійні розміри до 300 мкм), переплутаних між собою трубок. Найчастіше застосовуються два методи введення ВНТ в полімер – обробка суміші ВНТ з розплавом полімеру у пристрої, що забезпечує деформацію зсуву (наприклад, вальцювання), і диспергування (наприклад, ультразвуком) ВНТ у великому об'ємі розчинника, а потім змішування одержаного розчину з полімером з наступним видаленням розчинника. За таких умов вдається частково розплутати агрегати нанотрубок [5].

При дослідженні полімерних композитів, що містять ВНТ, перш за все необхідно враховувати характер взаємодії макромолекул полімеру з нанотрубками, який залежить від характеристик складових композиту та умов приготування. При формуванні композиту за умов плавлення полімеру, ВНТ слугують центрами зародження кристалічної фази і властивості композитів визначаються особливостями надмолекулярної структури полімеру. Природно, що співвідношення кристалічної та аморфної фаз, особливо у випадку гнучколанцюгових макромолекул полімерів, що взаємодіють з нанотрубками, які мають високі показники пружності та жорсткості, суттєво вплине на термічні та міцнісні властивості нанокомпозитів [6].

Метою роботи є встановлення закономірностей зміни електро- та теплофізичних властивостей та структури полімерних композитів, що містять ВНТ, в залежності від вмісту наповнювача.

Об'єкти та методи дослідження

Багатошарові вуглецеві нанотрубки (БШВНТ) синтезовано CVD методом [5], як каталізатор використовували суміш оксидів $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Джерелом вуглецю слугував пропілен. Зольність ВНТ – 17,9 % мас., питома поверхня за аргоном – $220 \text{ м}^2/\text{г}$, втрата 5 % мас. при нагріванні зі швидкістю $10^\circ\text{C}/\text{хв}$ спостерігалась при температурі 605°C . Очищені від мінеральних домішок ВНТ діаметром 10 – 20 нм з кількістю шарів від 5 до 10 практично не мали включень аморфного вуглецю та мали зольність менше 1 % мас. Окрім основного відбивання 002, спостерігались дифракційні рефлекси 100, 101, 110, 112, що свідчить про тривимірну упорядкованість графітоподібної ґратки. Міжплощинна відстань d_{002} знаходиться в межах $0,3436 - 0,3453 \text{ нм}$. Спостерігаються G і D моди в спектрах комбінаційного розсіювання приблизно однакової інтенсивності. За даними рентгенофотоелектронної спектроскопії визначено вміст кисню на поверхні і його розподіл по типах кисеньвмісних груп.

Розплав ізотактичного поліпропілену (ПП) з ВНТ перемішували в екструдері зі швидкістю 50 об/хв. Зразки для досліджень пресували з подрібнених гранул композита при температурі 180°C і тиску 5 МПа протягом 20 хв. Швидкість охолодження становила $4^\circ\text{C}/\text{хв}$. Раніше показано [7], що істотні зміни експлуатаційних властивостей полімерних композитів, які містять вуглецеві нанотрубки, відбуваються в концентраційному діапазоні 0 – 5% наповнювача, тому серія на основі поліпропілену містила до 5 % мас. ВНТ.

Структурні характеристики композитів ПП-ВНТ визначали методами: рентгенівської дифракції (ДРОН-3М, $\lambda_{\text{Co}}=0,179 \text{ нм}$), диференційного термічного аналізу (ДТА) та термогравіметрії (ДТГ) (дериватограф Q 1500, швидкість нагрівання $10^\circ\text{C}/\text{хв}$). Ступінь кристалічності поліпропілену визначали як співвідношення площин під кривими дифракційних рефлексів кристалічного полімеру до всієї площі дифракційної кривої, що включає аморфне гало [8]. Площа під кривими дифракційних рефлексів визначалась за допомогою комп'ютерної програми *Pik fit 4.11*.

Залежність питомої теплопровідності зразків від температури вимірювали методом динамічного нагрівання [9] за допомогою промислового приладу ИТ- λ -400, оснащеного аналого-цифровим пристроєм для запису даних на персональний комп'ютер. Для досліджень тепло- та електропровідності проводилось формування зразків в прес-формі з додатковою термообробкою при температурі плавлення полімеру під тиском 5 МПа для надання зразкам необхідної форми. Зразки покривались тонким шаром графітового мастила для покращення теплового контакту з вимірювальними пластинами. Вимірювання проводились в температурному інтервалі $40 - 200^\circ\text{C}$ зі швидкістю нагрівання $5^\circ\text{C}/\text{хв}$. Відносна похибка методу складала $\pm 5 \%$. Зразки мали циліндричну форму діаметром 15 мм та висотою 1,3 – 1,7 мм, плоско-паралельні грані.

Електропровідність на низьких частотах за кімнатної температури досліджували двоконтактним методом за допомогою вимірювача іммітансу E7-14.

Експериментальні результати та їх обговорення

Структурні особливості і кристалізаційну поведінку нанокомпозитів, а також їх залежність від концентрації ВНТ, досліджували методами ДТА, ДТГ і рентгенівської дифракції. Результати аналізу діаграм ДТА, зокрема, температура початку і закінчення процесу плавлення і кристалізації, температурний інтервал вказаних процесів, а також температура екстремуму піка ДТА наведені в таблиці.

Таблиця. Температури процесів плавлення й кристалізації за даними ДТА та ступінь кристалічності визначений за РФА, для системи ПП – ВНТ

№ п/ п	Система ПП – ВНТ	Процес плавлення				Процес кристалізації				Ступінь криста- лічності, %
		T _{поч} , °C	T _{макс} , °C	T _{зав} , °C	ΔT, °C	T _{поч} , °C	T _{макс} , °C	T _{зав} , °C	ΔT, °C	
1.	ПП–5 % ВНТ	147	172	188	25	138	131	117	7	68,2
2.	ПП–3 % ВНТ	144	170	192	26	137	128	116	9	64,6
3.	ПП–1 % ВНТ	145	170	190	25	134	126	116	8	63,9
4.	ПП–0,5 % ВНТ	140	172	190	32	130	120	112	8	63,6
5.	ПП–0,1 % ВНТ	142	171	189	29	130	122	110	8	61,0
6.	ПП–0,05 % ВНТ	143	171	192	28	128	122	107	6	-
7.	ПП	143	170	190	27	126	116	106	10	71

З таблиці видно, що характеристичні температури процесу плавлення суттєво залежать від наявності ВНТ і немонотонно змінюються зі збільшенням їх концентрації в композиті. Так, мінімальна температура початку та максимальний температурний інтервал процесу плавлення спостерігається в системі ПП – ВНТ з вмістом 0,5 % мас. нанотрубок. Обмежена рухливість полімерних ланок може бути зумовлена адгезійними явищами при взаємодії полімеру з поверхнею наповнювача або його кристалічною структурою є причиною значно нижчих температур кристалізації, ніж плавлення. Для процесу кристалізації зі збільшенням концентрації ВНТ спостерігається монотонне, але нелінійне підвищення характеристичних температур в досліджуваному концентраційному інтервалі. Слід відзначити, що мінімальне значення температури кристалізації дорівнює 120 °C при концентрації 0,5 % мас. ВНТ.

Одержані дані для системи ПП – 1,0 % мас. з БШВНТ добре узгоджуються з результатами [10] для системи ПП – 0,8 % мас., що містить одношарові ВНТ (ОШВНТ): температура кристалізації в системі ПП – ОШВНТ зростає, а температурний інтервал (ΔT) плавлення і кристалізації менший у порівнянні з чистим ПП. Це може свідчити про аналогічний характер впливу одношарових і багатошарових ВНТ на процеси структуроутворення композитів.

На рис. 1 представлені картини рентгенівської дифракції зразків нанокомпозитів ПП – ВНТ.

Відзначимо, що на рентгенограмі відсутні помітні рефлексії, які відповідали б графітоподібній структурі ВНТ. Загальний вигляд картини рентгенівської дифракції свідчить, що нанокомпозити як і ПП мають типову α-форму кристалів, що підтверджується даними ДТА за температурами плавлення. Розкладання спектра рентгенівської дифракції на компоненти, обумовлені кристалічною і аморфною фазами, вказує на немонотонну зміну концентрації типологічно упорядкованої фази зі збільшенням вмісту нанотрубок (рис. 1 і 2). Вказані властивості якісно корелюють зі зміною температури початку кристалізації. Для “чистого” ПП ступінь кристалічності складає 71 %, то при вмісті 0,1 % ВНТ він спадає до 61 %. В подальшому, при збільшенні концентрації ВНТ до 3 % ступінь кристалічності підвищується до 64,4 %, а при вмісті 5 % значення ступеня кристалічності досягає 68,2 % (рис. 2).

Введення ВНТ в полімерну матрицю створює додаткові центри кристалізації, що призводить до утворення більшої кількості кристалітів менших розмірів і збільшення аморфних областей з неупорядкованою молекулярною структурою. Аналогічні результати одержано за допомогою електронно-мікроскопічних досліджень [10], в яких

показано зменшення розмірів сферолітів в системі ПП – ОШВНТ в околі концентрації 0,8 % у порівнянні з чистим ПП.

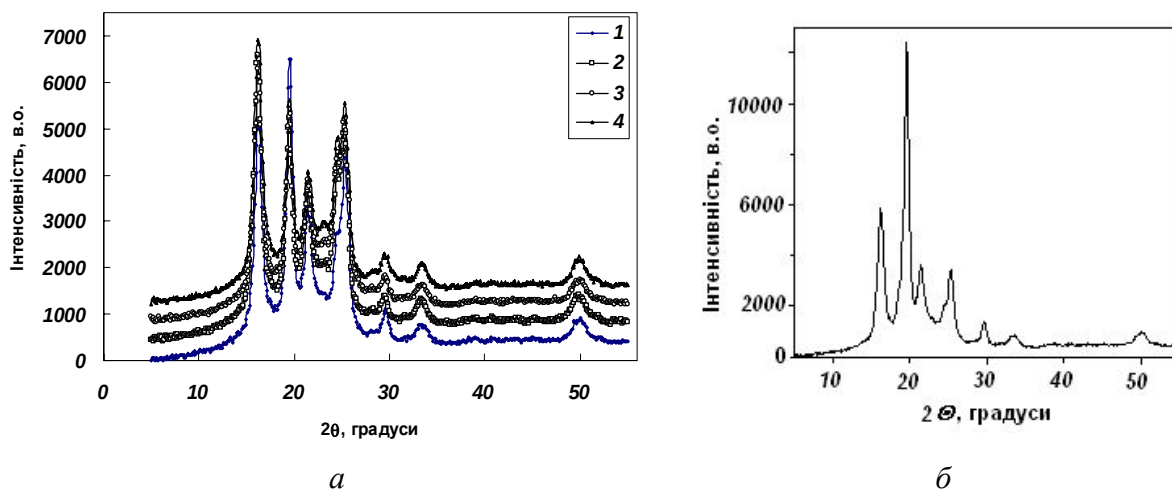


Рис. 1. Рентгенівська дифракція на довжині хвилі 0,179 нм від плівок ПП – БШВНТ із різною концентрацією нанотрубок (а): 1 – 0,5; 2 – 1,0; 3 – 3,0; 4 – 5 % мас.; зображення від чистого ПП (б).

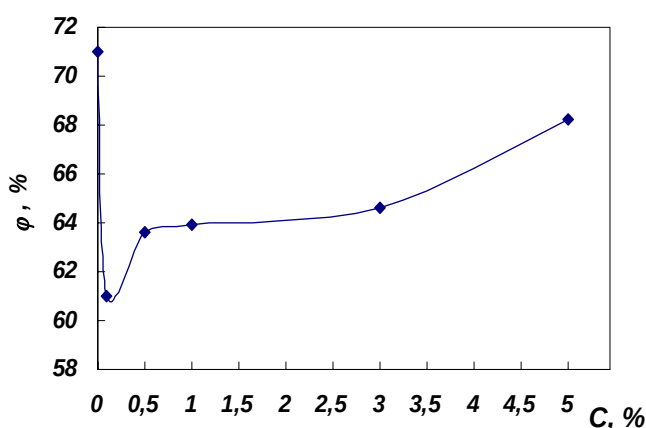


Рис. 2. Залежність ступеня кристалічності композиту ПП – ВНТ від концентрації нанотрубок.

Методом електронно-позитронної анігіляції [11] показано, що в спектрах кутової кореляції анігіляційного випромінювання для системи ПП – ВНТ з концентрацією до 3 % включно спостерігається вузька гауссіана, що свідчить про захват позитронів і анігіляцію зі стану позитронію. Радіуси нанопор при збільшенні концентрації ВНТ зменшуються від 0,45 нм до 0,35 нм, а при концентрації нанотрубок 5 % в композиті наявність нанопор цим методом не виявлена. Таким чином, методом електронно-позитронної анігіляції показано наявність нанопор вказаних вище розмірів в області пониженої кристалічності системи ПП – ВНТ, що, ймовірно, якісно підтверджує запропоноване пояснення концентраційної залежності ступеня кристалічності в системі ПП – ВНТ. З іншого боку, зі збільшенням концентрації нанотрубок змінюється положення, амплітудні значення напівширини дифракційних рефлексів, що свідчить про зміну параметрів кристалічної ґратки полімеру, наявність мікронапруг. Така поведінка вказує на особливості формування структури системи ПП – ВНТ, яка є наслідком впливу вуглецевих нанотрубок і створюваних ними нанопор на надмолекулярну організацію макромолекул. Зокрема, зі зміною концентрації нанотрубок відмічається їх впорядкування [4, 5] та «витіснення» за межі кристалів, що визначає процеси структуроутворення в полімері.

На рис. 3 зображено концентраційну залежність логарифма електропровідності системи ПП – ВНТ за кімнатних температур на низьких частотах. При концентраціях вище 1 % БШВНТ відбувається утворення окремих провідних ланцюжків з агломератів наповнювача. В дослідженому концентраційному діапазоні електропровідність композитів системи збільшується на 8 порядків величини, що відбувається за рахунок високої електропровідності наповнювача.

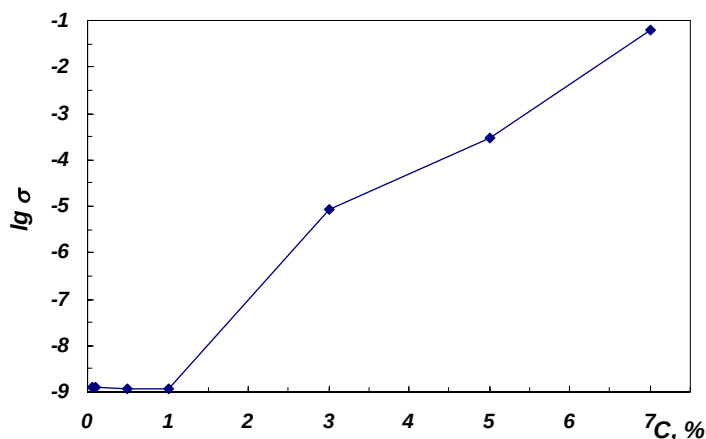


Рис. 3. Залежність логарифма електропровідності від концентрації ВНТ на частоті 1кГц при $t=20\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Температурні залежності теплопровідності для композитів системи ПП – ВНТ представлено на рис. 4. Рівень теплопровідності композитів системи досить низький, оскільки основний внесок в загальну теплопровідність дає полімер, особливістю якого є складна молекулярна і надмолекулярна структура. Відомо, що теплопровідність полімерних композитів залежить не тільки від теплопровідності наповнювача, концентрації та схильності до утворення власних структур у композиційному матеріалі, але й рівня його взаємодії з полімерною матрицею.

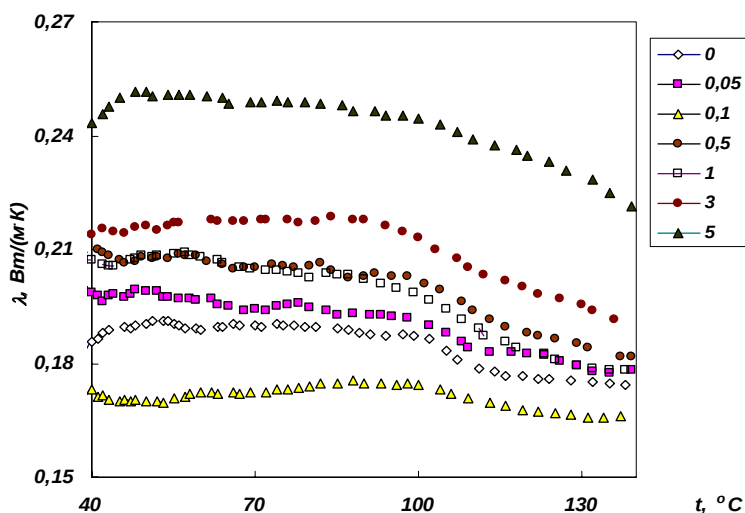


Рис. 4. Температурні залежності теплопровідності композитів системи ПП – ВНТ.

Теплопровідність кристалічних та аморфних ділянок полімеру суттєво відрізняються між собою, що пов'язано з відмінностями розповсюдження фононів. Кристалічні області полімеру мають більш високу теплопровідність, оскільки у впорядкованих структурах довжина вільного пробігу фононів більша. Тому на температурних залежностях теплопровідності композитів за характеристичних температур може спостерігатися „злам”, що свідчить про зміну характеру переносу фононів. З рис. 4 видно, що до температури 102 °C залежність теплопровідності вихідного полімеру має характер, близький до лінійного і слабо залежить від температури, після чого теплопровідність

спадає. Вказана температура, за даними [12] лежить в інтервалі 95–110 °С і визначається як температура теплостійкості по Віку. В методі Віка вантаж вдавлюють в торець циліндричного зразка та вимірюють температуру, за якої досягається певна глибина вдавлювання. Теплостійкість термопластів характеризує пластичність полімеру за даної температури й істотно залежить від молекулярної маси, ступеню кристалічності та тех.-нологічних умов отримання полімерного матеріалу, зокрема збільшується при підвищенні ступеня кристалічності полімеру.

На рис. 5. зображено залежність температури теплостійкості по Віку полімеру у системі ПП – ВНТ від концентрації вуглецевих нанотрубок, яка суттєво залежить від вмісту наповнювача і нелінійно зменшується при його зростанні.

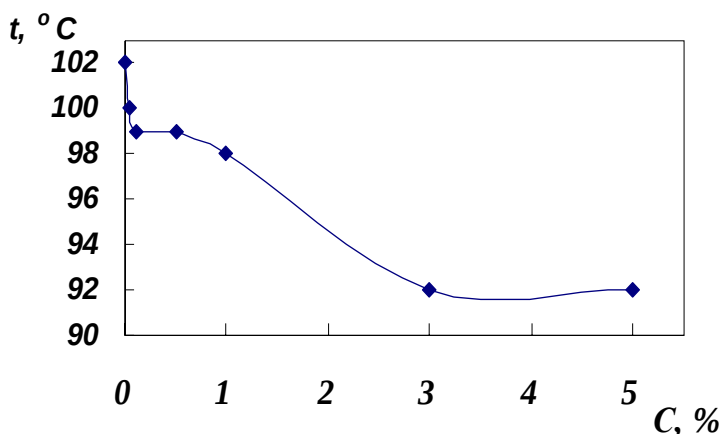


Рис. 5. Залежність температури теплостійкості по Віку полімеру у системі ПП – БШВНТ від концентрації вуглецевих нанотрубок.

З рис. 5 видно, що навіть незначні концентрації наповнювача 0,01 – 0,1 % суттєво понижують теплостійкість ПП, що свідчить про пониження ступеня його кристалічності. Загальна кількість неупорядкованої фази зростає з подальшим збільшенням вмісту наповнювача, що може бути пояснено підвищенням площі контакту частинок наповнювача з полімерною матрицею, більш рівномірним розподілом в об'ємі при додатковій термообробці. Збільшення площі контактів складових композиту, а також аморфізація полімерної складової є причиною зменшення теплопровідності композитів в досліджуваному концентраційному діапазоні. Відсутність кореляції між ступенем кристалічності ПП та його теплостійкістю в композитах з вмістом ВНТ більше 1 % може вказувати на зміни надмолекулярної структури полімеру при додатковій термообробці зразків при їх формуванні для проведення вимірів теплопровідності.

На рис. 6 зображено концентраційну залежність теплопровідності системи, отриману з температурних залежностей для двох температур 60 та 120 °С.

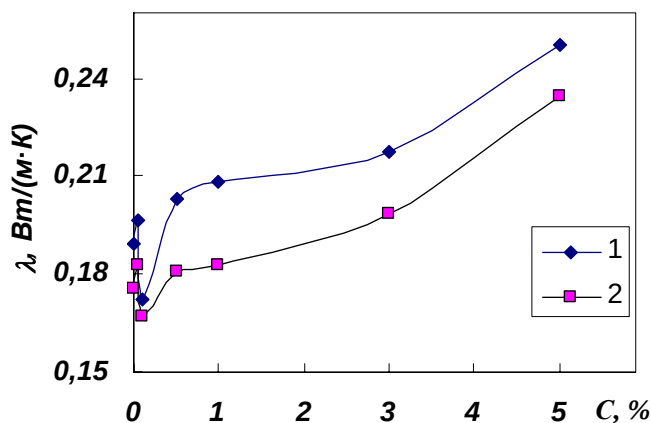


Рис. 6. Залежність теплопровідності системи ПП – ВНТ від концентрації ВНТ за температур: 1 – 60 °С, 2 – 120 °С.

Ефект зменшення теплопровідності системи при низьких концентраціях наповнювача (0 – 0,5 %) описаний в літературі виключно для ОШВНТ [13] і пояснюється розсіюванням фононів на межі розділу «нанотрубка – полімер».

Введення до складу полімеру невеликих концентрацій БШВНТ до 0,05 % призводить до збільшення ступеня кристалічності полімеру [14], за рахунок чого зменшується розсіювання фононів на структурних неоднорідностях системи і зростає теплопровідність (рис. 4). Збільшення концентрації нанотрубок до 0,5 % спричиняє виникнення значної кількості граничних шарів полімеру навколо частинок наповнювача, що зменшує ступінь кристалічності полімеру (рис. 2), відповідно теплопровідність системи зменшується за рахунок збільшення розсіювання фононів. Як показано методами ДТА і рентгенівської дифракції електронів вказаний концентраційний діапазон характеризується пониженим ступенем кристалічності у порівнянні з вихідним полімером, отже значною кількістю неупорядкованої фази та наявністю нанопор, що сприяє зниженню теплопровідності композиту за рахунок пониження теплопровідності полімеру і додаткового розсіювання енергії. Підвищення теплопровідності при збільшенні вмісту наповнювача компенсується адитивним внеском більш теплопровідної складової композиту. Досягненню значень теплопровідності композитів порівняних з величиною теплопровідності нанотрубок [15] перешкоджає наявність великої міжфазної границі «полімер – наночастинка» і визначальною є втрата енергії за рахунок низької теплопровідності контактів.

Висновки

Встановлено, що введення в систему ПП–БШВНТ різних концентрацій наповнювача неоднозначно впливає на надмолекулярну структуру полімеру: так в області концентрацій 0 – 0,5 % наповнювача відбувається значне пониження ступеня кристалічності полімеру від 71,0 до 61,0 % за рахунок того, що частинки наповнювача при кристалізації відіграють роль центрів зародкоутворення. При збільшенні концентрації наповнювача кількість таких центрів суттєво зростає, що призводить до більшої кількості кристалітів меншого розміру і збільшення загальної кількості неупорядкованої фази на границях розділу кристалітів. Система у вказаному концентраційному діапазоні характеризується наявністю нанопор, які є центрами дисипації енергії. Подальше збільшення концентрації наповнювача супроводжується збільшенням ступеня кристалічності полімеру, що може свідчити про утворення структур з агломератів наповнювача.

Показано, що додаткова термообробка сприяє більш рівномірному розподілу наночастинок наповнювача в матриці полімеру, що знижує ступінь кристалічності полімеру та його теплостійкість.

Література

1. Carbon nanotubes: science and applications /edited by M. Meyyappan. – CRC Press LLC. – 2005. – P. 253 – 275.
2. Khare R., Bose S. Carbon nanotube Based Composites – A Review //J. Miner. Character. Eng. – 2005.– V. 4, № 1.– P. 31 – 46.
3. Pötschke P., Kretzschmar B., Janke A. Use of carbon nanotube filled polycarbonate in blends with montmorillonite filled polypropylene // Comp. Sci. Techn. –2007.– V. 67.– P. 855 – 860.
4. Thostenson E.T., Ren Z., Chou T.W. Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review // Comp. Sci. Techn. – 2001.– V. 61. – P. 1899 – 1912.
5. Синтез, структура, физико-химические свойства нанотрубок / Ю.И Семенов., А.В. Мележик, Г.П. Приходько, Н.А Гаврилюк., М.Л. Пятковский,

- В.В. Янченко // Физикохимия наноматериалов и супрамолекулярных структур / Под ред. А.П. Шпака, П.П. Горбика. – К: Наук. думка, 2007. – Т. 2. – С. 116 – 158.
6. Thermal Degradation and Flammability Properties of Poly(propylene) / Carbon Nanotube Composites / T. Kashiwagi, E. Grulke, J. Hilding, R. Harris, W. Awad, J. Douglas // *Macromol. Rapid Commun.* – 2002. – V. 23. – P. 761 – 765.
 7. Кинетические свойства композитов политетрафторэтилен – углеродные нанотрубки / О.М. Гаркуша, С.Н. Махно, Г.П. Приходько, Ю.И. Семенцов. // *Химия, физика и технология поверхности.* – К.: Наук. думка, 2008. – Вып. 14. – С. 140 – 146.
 8. Аверко-Антонович И.Ю., Бикмуллин Р.Т. Методы исследования структуры и свойств полимеров // Учебное пособие. Казань, 2000. – 302 с.
 9. Платунов Е.С. Теплофизические измерения в монотонном режиме. – Л.: Энергия, 1973. – 143 с.
 10. Crystallization and orientation studies in polypropylene single wall nanotube composite / A.R. Bhattachryya, T.V. Sreekumar, T. Liu, S. Kumar, L.M. Ericson, R.H. Hauge, R.E. Smalley // *Polymer.* – 2003. – V. 44. – P. 2373 – 2377.
 11. Позитронная спектроскопия композитов пропилен-углеродные нанотрубки / М.М. Нищенко, Е.А. Цапко, Г.П. Приходько, Ю.И. Семенцов // *Расширенные тезисы X Межд. конф.: Водородное материаловедение и химия углеродных наноматериалов, ICHMS'2007, Судак, Крым, 22-28 сентября 2007.* – С. 612 – 613.
 12. Энциклопедия полимеров / Под ред. В.А. Кабанова. – М.: Советская энциклопедия. – 1977. – Т. 3. – 1152 с.
 13. 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.
 14. Соломко В.П. Наполненные кристаллизирующие полимеры. – К.: Наук. думка, 1980. – 264 с.
 15. Song Y.S., Youn J.R. Evaluation of effective thermal conductivity for carbon nanotube/polymer composites using control volume finite element method // *Carbon.* – 2006. – V. 44. – P. 710 – 717.

THE ELECTROPHYSICAL AND THERMOPHYSIC PROPERTIES OF POLYPROPELENE – CARBON NANOTUBES SYSTEM

**O.M. Garkusha, S.M. Makhno, G.P. Prikhod'ko,
Yu.I. Sementsov, M.T. Kartel**

*Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine
General Naumov Str. 17, 03164 Kyiv-164, oksana.garkusha@gmail.com*

Peculiarities of the structure formation of the polypropylene–carbon nanotubes composites depending on the filler content were studied by the X-ray diffraction, thermalphysic (differential thermal analysis, heat conductivity) and electrophysical (low-frequency electroconductivity) methods.

It has been shown that non-linear dependence of heat conductivity on the filler concentration in caused by the change of the polymer super-molecular structure. Additional thermal treatment of the composites contributes to more uniform distribution of filler nanoparticles in polymer matrix. This decreases the crystallinity and heat – resistance of the polymer.

ЭЛЕКТРО- И ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИСТЕМЫ ПОЛИПРОПИЛЕН – УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ

Методами рентгеновской дифракции, теплофизическими (дифференциальный термический анализ, теплопроводность) та электрофизическим (электропроводность на низких частотах) исследовано особенности процессов структурообразования композитов системы полипропилен – углеродные нанотрубки в зависимости от содержания наполнителя.

Показано, что нелинейный характер зависимости теплопроводности от концентрации наполнителя связан с изменением надмолекулярной структуры полимера. Дополнительная термообработка композитов способствует более равномерному распределению наночастиц наполнителя в полимерной матрице, что снижает степень кристалличности полимера и его теплостойкость.