

Р.В. Дінжос<sup>а</sup>, Е.А. Лисенков<sup>а</sup>, Н.М. Фіалко<sup>б</sup>

## ВПЛИВ ТЕХНОЛОГІЇ ВИГОТОВЛЕННЯ ТА ТИПУ НАПОВНЮВАЧА НА ТЕПЛОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОКОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ ПОЛІПРОПІЛЕНУ

<sup>а</sup>Миколаївський національний університет ім. В.О.Сухомлинського, м. Миколаїв

<sup>б</sup>Інститут технічної теплофізики НАН України, м. Київ

Методом диференціальної сканувальної калориметрії було вивчено вплив технології виготовлення (змішування за допомогою екструдера та ультразвукове диспергування) та типу наповнювача (нанорозмірний діоксид кремнію та вуглецеві нанотрубки) на теплофізичні властивості нанокompозитів на основі поліпропілену. Показано, що процеси структуроутворення та теплофізичні властивості не залежать від технології виготовлення нанокompозитів та типу наповнювача. Встановлено, що екстремальна поведінка залежності ступеня кристалічності та температури плавлення від вмісту наповнювача для нанокompозитів на основі поліпропілену пояснюється процесами перколяції частинок наповнювача. Виявлено вирішальний вплив поверхні наночастинок на теплофізичні властивості полімерних нанокompозитів.

**Ключові слова:** нанокompозити, теплофізичні властивості, вуглецеві нанотрубки, агрегація, методи виготовлення нанокompозитів.

### Вступ

Останнім часом спостерігається тенденція до розширення областей використання полімерних матеріалів за рахунок застосування їх композицій. Дані композиції, як відомо, володіють істотно ширшим спектром фізико-механічних і технологічних властивостей. При цьому особливо виділяються полімерні мікро- і нанокompозити, властивості яких є покращеними завдяки введенню у полімерну матрицю відносно незначної кількості частинок наповнювача відповідних розмірів [1]. Одним із найперспективніших наноаповнювачів для створення полімерних нанокompозитів є вуглецеві нанотрубки (ВНТ). 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 агрегата треба прикласти дуже велику енергію [2]. 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.

Найзагальніший метод для виготовлення нанокompозитів на основі полімерів та вуглеце-

вих 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. Цей метод реалізується у три етапи: диспергація нанотрубок у відповідному розчиннику, змішування з полімером (при кімнатній температурі, у вигляді розчину або при підвищеній температурі) та безпосереднє формування нанокompозита у вигляді плівки або виробу, шляхом видалення розчинника. Для виготовлення нанокompозитів полімер-ВНТ використовували як органічні розчинники [3], так і воду [4]. Для забезпечення кращого розподілу нанотрубок використовують магнітне змішування, механічне змішування із застосуванням великих зсувних деформацій і ультразвукове диспергування. Ультразвукове диспергування є найбільш поширеним методом виготовлення полімерних нанокompозитів, проте воно має свої обмеження: при використанні хвиль великої потужності нанотрубки руйнуються, що негативно відображається на їх властивостях [5].

Альтернативним методом виготовлення нанокompозитів, на відміну від змішування у розчині, яке має відносно високу вартість, є метод змішування у розплаві полімеру, що використовується у промислових масштабах. Цей

метод полягає у диспергації ВНТ у полімерну матрицю, яка перебуває у розплавленому стані (стані в'язкої рідини). Метод змішування у розплаві використовували різні дослідники для створення нанокompозитів на основі полікарбонату [6], поліпропілену [7], полііміду [8] та інших полімерних матриць. Проте цей метод має низку 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. Ще одним недоліком цього методу є неможливість його застосування для виготовлення полімерних нанокompозитів на основі аморфних полімерів, які не здатні до плавлення.

Отже, підбір оптимального методу виготовлення полімерних нанокompозитів є дуже важливим і не до кінця вивченим фактором одержання унікальних теплофізичних властивостей нанонаповнених систем. Тому, метою даної роботи було вивчення впливу методу виготовлення закономірностей структуроутворення та кінетики формування кристалічної фази нанокompозитів на основі поліпропілену, наповнених вуглецевими нанотрубками або нанорозмірним діоксидом кремнію.

#### *Експериментальна частина*

Для дослідження особливостей структуроутворення, кінетики кристалізації та теплових характеристик нанокompозитів використовували модельні системи на основі поліпропілену, наповненого вуглецевими нанотрубками або нанорозмірним діоксидом кремнію.

#### *Полімерна матриця*

Як основу для створення полімерних нанокompозитних матеріалів було обрано ізотактичний поліпропілен (ПП)  $M_w=200000$ , виробництва компанії Fluka (тип F401, індекс течії розплаву  $ITP=8,5$  г/10 хв).

#### *Наповнювачі*

Як наповнювач для композитів використовували нанорозмірний діоксид кремнію та вуглецеві нанотрубки. Наночастинки пірогенного аеросилу  $SiO_2$  (Aerosil 1380, Degussa Co, Germany; середній розмір  $\langle d \rangle \approx 7$  нм, густина  $\rho_a=2,1$  г/см<sup>3</sup>). Для послаблення тенденції до агломерації наночастинки були попередньо модифіковані шляхом радіаційного прищеплення стиролу, для чого перед змішуванням з мономером стиролу їх було прокалено при 120°C протягом 5 год із метою усунення можливо адсорбованої води на поверхні. Далі суміш мономер/частинки (масове відношення 20/100) і певна кількість розчинника було опромінено <sup>60</sup>Co  $\gamma$ -випромінюванням (потужність дози опромінення 1 Мрад/год) за

кімнатної температури та атмосферному тиску. Після досягнення дози 10 Мрад розчинник видаляли, а порошок, який залишився, висушували перед поєднанням з термопластичною матрицею.

Вуглецеві нанотрубки (ВНТ) (виробник ВАН «Спецмаш» (Україна) виготовлені методом CVD з етилену (англ. chemical vapor deposition – хімічне парофазного осадження) [9]. Зміст мінеральних домішок складає  $\sim 0,1\%$ . Питома площа поверхні S ВНТ, визначена адсорбцією  $N_2$ , становить 190 м<sup>2</sup>/г. Зовнішній діаметр ВНТ, визначений за допомогою методу малокутового розсіювання рентгенівських променів, становить 20 нм, довжина (1–5) мкм, товщина стінок  $\sim 5$  нм.

#### *Приготування нанокompозитів*

Для дослідження використовували дві серії полімерних нанокompозитів ПП– $SiO_2$  та ПП–ВНТ, які були приготовані двома методами.

Першу серію нанокompозитів (ПП– $SiO_2$ ) готували змішуванням одновинтовим екструдером (25 об./хв) при температурі 200°C визначеної кількості поліпропілену і модифікованого наповнювача в Інституті композиційних матеріалів, університет м. Кайзерслаутерн, Німеччина.

Другу серію нанокompозитів (ПП–ВНТ) готували методом ультразвукового змішування у розплаві при температурі 170°C за допомогою ультразвукового диспергатора УЗН 22/44. Диспергація тривала неперервно протягом 5 хв на частоті 22 кГц, потужність ультразвуку становила 400 Вт. Вміст наповнювачів у обох серіях варіювали в межах (0,5–5,0) мас.%. (далі %).

Кінетику неізотермічної кристалізації вивчали за допомогою екзотерм кристалізації, які отримували, використовуючи диференціальний сканувальний калориметр Perkin Elmer DSC-2 (модифікований та оснащений програмним забезпеченням IFA GmbH, Ulm). Кожен зразок перед охолодженням попередньо нагрівали приблизно на 50°C вище температури плавлення ( $T_m \approx 400$  К), витримували 3 хв, а потім охолоджували у стандартному режимі ДСК при одній із п'яти швидкостей  $v_{кр}$  (від 1 К/хв до 20 К/хв).

#### *Результати та їх обговорення*

Для встановлення впливу методу приготування та типу наповнювачів на теплофізичні характеристики полімерних нанокompозитів зразки двох серій, приготовані різними методами, досліджували методом ДСК. На рис. 1 наведені результати ДСК досліджень для нанокompозитів на основі ПП в області температур від 360 К до 440 К, оскільки це є найбільш інформативний інтервал, в якому спостерігається процес кристалізації полімеру. З даних екзотерм визначали температуру початку кристалізації

(тобто, початку кристалізації)  $T_N$ , температуру максимальної швидкості кристалізації  $T_{max}$  та ентальпію кристалізації. Відповідні температури та ентальпії наведені у табл. 1. Температури  $T_N$  і  $T_{max}$  зменшуються зі збільшенням швидкості охолодження  $v_{кр}$ . З аналізу даних, наведених на рис. 1 видно, що кількість введених нанотрубок значно впливає на теплофізичні характеристики полімерних нанокомпозитних систем.

З рис. 1. видно, що для більшості досліджуваних нанокомпозитних систем на основі ПП на графіку спостерігається один ендотермічний максимум, який вказує на кристалізацію ПП. Для деяких нанокомпозитів, які містять від 1%  $SiO_2$  і більше, при високих швидкостях охолодження спостерігається додатковий максимум, який відповідає за кристалізацію тієї частини ПП, що знаходиться на межі розділу полімернаповнювач. Через обмежену рухливість при контакті з  $SiO_2$  макромолекули ПП не можуть утворити досконалу кристалічну структуру. В умовах просторових обмежень (на межі ПП- $SiO_2$ )

утворюються дефектні кристаліти, на формування яких потрібно витратити менше енергії. Тому додатковий екзотермічний максимум спостерігається при нижчих температурах, ніж основний максимум ПП.

Як відомо, частково кристалічні полімери складаються з кристалічних областей, в яких макромолекули розташовані регулярно і спостерігається дальній порядок, а також аморфних областей, де макромолекули розташовані хаотично. Ступінь кристалічності ( $\chi_c$ ) є однією з ключових характеристик полімерів і вказує на частку кристалічних областей в полімері. Ступінь кристалічності досліджуваних систем можна розрахувати з теплофізичних даних, представлених на рис. 1, використовуючи формулу (1) [10]:

$$\chi_c = \frac{\Delta H_{кр}}{\Delta H_{кр,c}} \cdot 100\% , \quad (1)$$

де  $\Delta H_{кр}$  – виміряна ентальпія кристалізації,  $\Delta H_{кр,c}$  – ентальпія кристалізації 100% кристалічного полімеру (для ПП,  $\Delta H_{кр,c}=165,2$  Дж/г [11]).

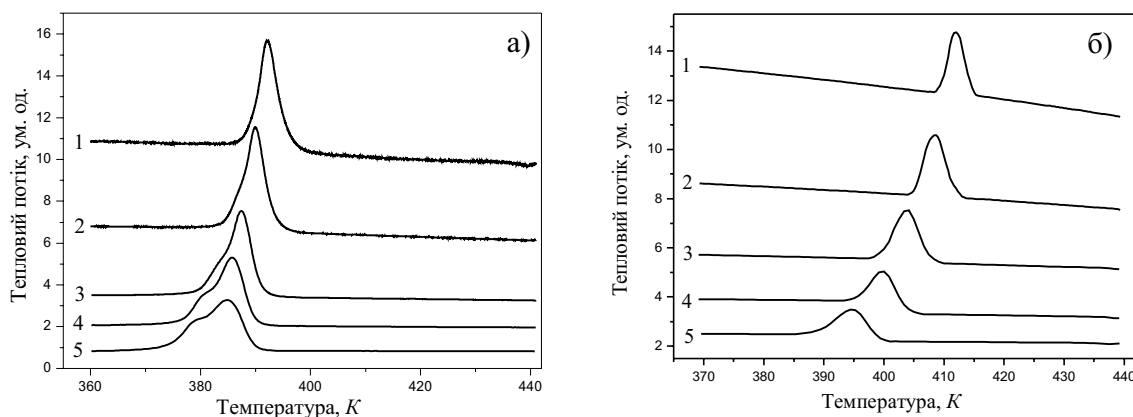


Рис. 1. Екзотерми кристалізації для нанокомпозитів на основі поліпропілену, наповненого 1%  $SiO_2$  (а) та ВНТ (б) при швидкостях охолодження: 1 – 1 К/хв; 2 – 2 К/хв; 3 – 5 К/хв; 4 – 10 К/хв; 5 – 20 К/хв

Таблиця 1

**Теплофізичні параметри процесу кристалізації полімерних нанокомпозитів**

ПП- $SiO_2$				ПП-ВНТ			
Вміст наповнювача	$T_N$ , К	$T_{max}$ , К	$\Delta H_{кр}$ , Дж/г	Вміст наповнювача	$T_N$ , К	$T_{max}$ , К	$\Delta H_{кр}$ , Дж/г
$v_{кр}=1$ К/хв				$v_{кр}=1$ К/хв			
0	406,8	398,6	122,3	0	406,8	398,6	122,3
0,5	407,1	399,3	74,3	0,5	402,5	400,0	74,2
1	406,9	399,4	70,1	1	398,3	395,8	72,3
2	408,8	400,3	73,9	2	400,0	397,5	72,6
5	404,0	397,3	70,6	5	402,5	400,0	70,1
$v_{кр}=20$ К/хв				$v_{кр}=20$ К/хв			
0	391,5	382,4	117,4	0	391,5	382,4	117,4
0,5	393,0	384,1; 382,4	72,6	0,5	392,3	387,8	71,6
1	393,0	385,4; 380,4	69,2	1	387,4	382,4	68,5
2	394,4	384,7; 380,1	66,9	2	388,2	382,4	64,4
5	392,1	384,5; 376,5	64,5	5	392,3	386,5	65,6

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

З рис. 2. видно, що для різних методів введення наповнювача до складу нанокompозитів, концентраційні залежності ступеня кристалічності мають спільні тенденції. Графік залежності спочатку монотонно спадає, досягаючи мінімуму при 1% вмісті наповнювача, після чого знову починає зростати. Екстремальна поведінка графіка залежності ентальпії кристалізації від відсоткового вмісту наповнювача для систем на основі ПП спостерігається у межах від 0,5% до 2%. Дану поведінку можна пояснити вирішальним впливом поверхні нанотрубок на ентальпію кристалізації, а отже, і ступінь кристалічності полімерної матриці. При малому вмісті ВНТ (менше 1%), наявність розвиненої 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 наповнювача, макромолекули не здатні до утворення щільної кристалічної структури. Отже, введення до складу кристалічного полімеру наповнювача з розвиненою поверхнею приводить до зниження ступеня кристалічності матриці. Біля поверхні наноаповнювача утворюється аморфний міжфазний шар, енергія активації макромолекул у якому набагато менша, ніж у кристалічній фазі полімеру. При досягненні порогу перколяції ( $\approx 1\%$ ), концентрації наповнювача, при якій утворюються кластери з частинок наповнювача з найбільш розвиненою поверхнею, спостерігається мінімальний ступінь кристалічності матриці. Відомо, що найбільша поверхня кластерів наноаповнювача у полімерних системах спостерігається в околі порогу перколяції [12]. Цим і пояснюється мінімум на рис. 2. При концентраціях наповнювача більших,

ніж поріг перколяції, частинки наповнювача починають утворювати агрегати (можливо, не змочені матрицею), що призводить до зменшення поверхні наповнювача, яка здатна до взаємодії з матрицею. Зі зростанням концентрації наповнювача вище величини порога перколяції ентальпія кристалізації нанокompозитів майже не змінюється, що пояснюється ущільненням наночастинок у агрегатах. Така залежність теплофізичних характеристик вказує на дуже високий ступінь агрегації наночастинок і, як наслідок, зменшення поверхні розподілу матриця – наповнювач [12].

При формуванні наноаповнених полімерних систем різними методами спостерігається зміна їх температур кристалізації для всіх концентрацій наповнювача у композиті. Графік залежності  $T_{\max}(\varphi)$  системи ПП-SiO<sub>2</sub> (рис. 3,а) спочатку монотонно зростає, досягаючи максимуму при вмісті SiO<sub>2</sub> 1–2%, а потім спадає. Графік залежності  $T_{\max}(\varphi)$  системи ПП-ВНТ (рис. 3,б) спочатку монотонно зростає, досягаючи максимуму при 0,5% вмісті ВНТ, а потім спадає, досягаючи мінімуму при 1% вмісті ВНТ, після чого знову починає зростати. Зростання  $T_{\max}$  для ПП в області концентрацій наповнювача від 0 до 0,5–1,0%, пояснюється тим, що нанотрубки виступають як гетерогенні центри зародкоутворення. Зі збільшенням центрів зародкоутворення кристалічної фази, зростає як швидкість кристалізації, так і ступінь кристалічності полімерної матриці. У результаті утворюється досконаліша структура полімеру з вищим ступенем кристалічності, ніж у початкового [10]. На утворення такої щільної структури треба затратити більше енергії, тому температура кристалізації зростає. Подальший спад температури кристалізації пов'язаний зі стеричними перешкодами, які створюють частинки наповнювача для макромолекул ПП. При цьому формується розпушена кристалічна структура, на утворення якої треба затратити менше енергії.

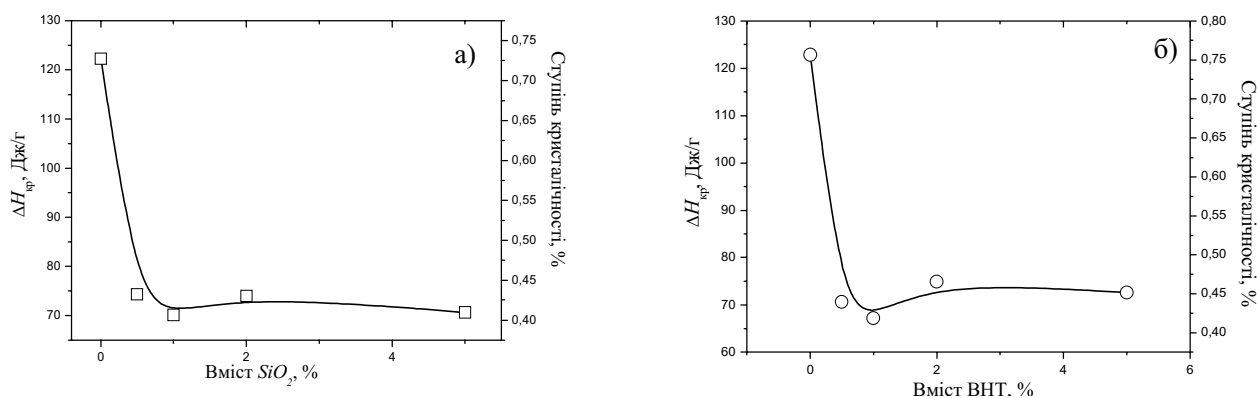


Рис. 2. Залежність ентальпії кристалізації та ступені кристалічності від вмісту наповнювача для нанокompозитів на основі ПП, наповнених SiO<sub>2</sub> (а) та ВНТ (б) при швидкості охолодження 1 К/хв

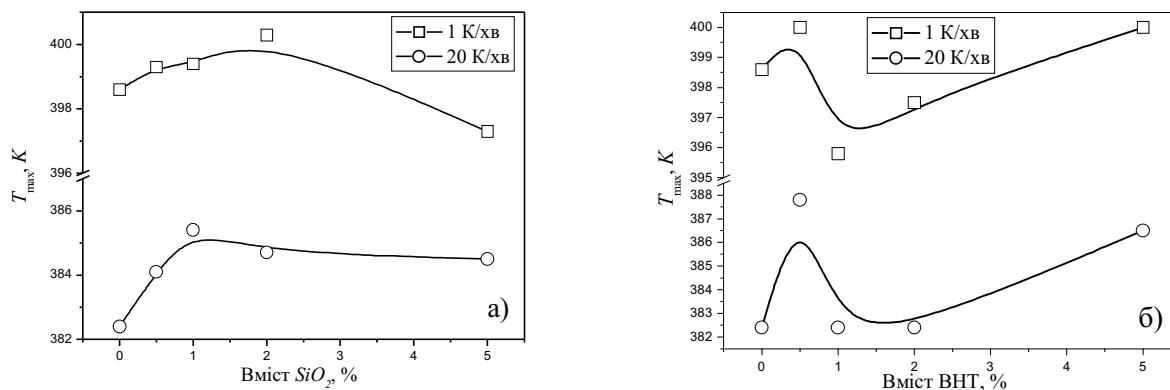


Рис. 3. Залежність температури кристалізації (\$T\_{max}\$) від відсоткового вмісту \$SiO\_2\$ (а) та ВНТ (б) у поліпропілені при швидкостях охолодження 1 К/хв та 20 К/хв

Перейдемо далі до аналізу результатів досліджень кристалізації нанокompatитів на основі ПП в об'ємі матеріалу. Для цього проаналізуємо результати експериментальних досліджень процесу кристалізації поліпропілену (рис. 1) в рамках рівняння Аврамі [13]:

$$\alpha_c(\tau) = 1 - \exp[-K_n \tau^n], \quad (2)$$

де \$\alpha\_c(\tau)\$ – об'ємна частка розплаву, яка перейшла у кристал за час \$\tau\$, \$K\_n\$ – ефективна константа швидкості та \$n\$ – безрозмірний параметр форми (показник Аврамі).

З результатів обробки експериментальних даних за рівнянням (2) розраховували час, за

який процес кристалізації в зразках відбувався на 50 відсотків \$\alpha\_c\$ (\$\alpha\_{0,5}\$), яким зазвичай характеризують швидкість процесу кристалізації (період напівкристалізації) (табл. 2).

У табл. 2 та рис. 4. простежується чітка закономірність, при якій період напівкристалізації спочатку монотонно зменшується, досягає мінімуму при концентрації наповнювача 1%, а потім зростає зі збільшенням вмісту наповнювача.

Дану поведінку можна також пояснити впливом поверхні частинок наповнювача на швидкість кристалізації. При малому вмісті наповнювача (<1%) питома поверхня частинок зростає і виникають локальні області переохо-

Таблиця 2

Період напівкристалізації нанокompatитів на основі поліпропілену

ПП-\$SiO_2\$			ПП-ВНТ		
Вміст наповнювача	\$v_{кр}=1\$ К/хв	\$v_{кр}=5\$ К/хв	Вміст наповнювача	\$v_{кр}=1\$ К/хв	\$v_{кр}=5\$ К/хв
0	354	145	0	354	145
0,5	320	128	0,5	204	90,0
1	215	34	1	192	68,4
2	342	85	2	236	88,8
5	258	41	5	252	76,8

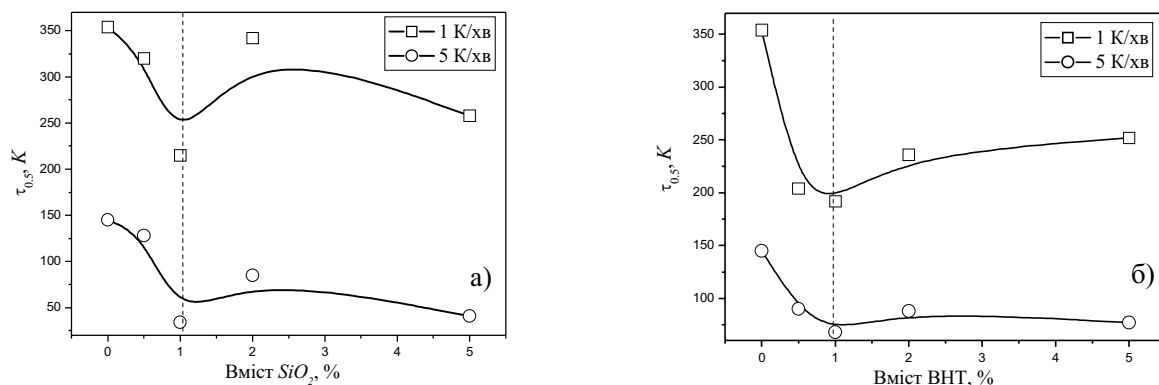


Рис. 4. Залежність періоду напівкристалізації від вмісту наповнювача для нанокompatитів на основі поліпропілену при різних швидкостях охолодження

лодження, що призводить до зростання швидкості кристалізації. При досягненні порогу перколяції ( $\phi \approx 1\%$ ) спостерігається мінімальне значення періоду напівкристалізації і максимальна швидкість кристалізації.

#### Висновки

У результаті здійснених досліджень було вивчено вплив технології приготування та типу наповнювача на процеси структуроутворення та теплофізичні властивості систем на основі поліпропілену, наповненого нанорозмірним діоксидом кремнію та вуглецевими нанотрубками. Виявлено, що досліджувані процеси та властивості не залежать від технології виготовлення нанокompозитів та типу наповнювача. Показано, що наночастинки наповнювачів є активним нуклеаційним агентом для кристалізації поліпропілену. При охолодженні нанокompозитів з розплаву, завдяки власній високій теплопровідності наночастинок наповнювача, на їх поверхні виникає локальне переохолодження, що призводить до зростання швидкості кристалізації. Встановлено, що при вмісті  $\sim 1\%$  нанонаповнювача ентальпія кристалізації набуває найменшого значення. Це пов'язано з наявністю розвиненої поверхні наповнювача, що в свою чергу стимулює утворення впорядкованих областей з меншою енергією. Виявлено, що найбільша швидкість кристалізації полімерних нанокompозитів спостерігається при  $1\%$ -вому наповненні, оскільки при цих умовах поверхня частинок наповнювача має найбільше значення.

Сукупність отриманих результатів дозволяє зробити висновок про те, що при кристалізації нанокompозитів на фоні конкуруючих процесів (нуклеації та гальмування кристалізації частинками нанонаповнювача) при вмісті наповнювача  $1\text{--}2\%$  виникає найбільш досконала кристалічна структура.

Отже, незалежність теплофізичних властивостей полімерних нанокompозитів від технології їх виготовлення і типу наповнювача та утворення найбільш досконалої структури при вмісті  $1\text{--}2\%$  наповнювача може бути використана при створенні нових конструкційних матеріалів з покращеними функціональними характеристиками.

#### СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Studies of Electrical and Thermal Conductivities of Sheared Multi-Walled Carbon Nanotube with Isotactic Polypropylene Polymer Composites* / Parvathalu K., Cabrera Y., Judith R., Georgiev G.Y., Cebe P., Iannacchione G.S. // *Nanomaterials and Nanotechnology*. – 2015. – Vol.5. – P.1-7.
2. *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.
3. *Organic solvent dispersions of single-walled carbon nanotubes: Toward solutions of pristine nanotubes* / Ausman K.D., Piner R., Lourie O., Ruoff R.S., Korobov M. // *J. Phys. Chem. B*. – 2000. – Vol.104. – № 38. – P.8911-8915.
4. *Kharissova O.V., Kharisov B.I., de Casas Ortiza E.G.* Dispersion of carbon nanotubes in water and non-aqueous solvents // *RSC Adv.* – 2013. – Vol.3. – P.24812-24852.
5. *In situ measurements of nanotube dimensions in suspensions by depolarized dynamic light scattering* / S. Badaire, P. Poulin, M. Maugey, C. Zakri // *Langmuir*. – 2004. – Vol.20. – P.10367-10370.
6. *Melt mixing of polycarbonate/multiwallcarbon nanotube composites* / P. Poetschke, A.R. Bhattacharyya, A. Janke, H. Goering // *Compos. Interfaces*. – 2003. – Vol.10. – P.389-404.
7. *Crystallization and orientation studies in polypropylene/single wall carbon nanotube composite* / Bhattacharyya A.R., Sreekumar T.V., Liu T., Kumar S., Ericson L.M., Hauge R.H. // *Polymer*. – 2003. – Vol.44. – P.2373-2377.
8. *Melt processing of SWCNT-polyimide nanocomposite fibers* / Siochi E.J., Working D.C., Park C., Lillehei P.T., Rouse J.H., Topping C.C. // *Composites, Part B*. – 2004. – Vol.35B. – P.439-446.
9. *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.
10. *Берштейн В.А., Егоров В.М.* Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров. – Л.: Химия – 1990. – 256 с.
11. *Wunderlich B.* Crystal melting // 2 *Macromolecular Physics*: Academic Press. – New York, 1980. – Vol. 3.
12. *Структура та теплофізичні властивості систем на основі олігоетилєнгликолю та анізотричних нанонаповнювачів* / Е.А. Лисенков, Ю.П. Гомза, В.В. Давиденко, В.В. Клепо // *Полімерний журнал*. – 2010. – Т.32. – № 2. – С.99-104.
13. *Iguchi M., Watanabe Y.* Kinetics of the epitaxy and the over-growth of polyoxymethylene from molten state on needle-like single-crystals // *Br. Polymer J.* – 1977. – Vol.9. – P.251-257.
14. *Ozawa T.* Kinetics of non-isothermal crystallization // *Polymer*. – 1971. – Vol.12. – P.150-158.

Надійшла до редакції 15.09.2015

**INFLUENCE OF FABRICATION METHOD AND TYPE OF THE FILLER ON THE THERMAL PROPERTIES OF NANOCOMPOSITES BASED ON POLYPROPYLENE**

R.V. Dinzhos<sup>a</sup>, E.A. Lysenkov<sup>a</sup>, N.M. Fialko<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Mykolayiv National University named after V.O. Sukhomlynskiy, Mykolayiv, Ukraine

<sup>b</sup>Institute of Engineering Thermophysics, NAS of Ukraine, Kyiv, Ukraine

*The effect of fabrication method (i.e. extruder mixing and ultrasonic dispersion) and the type of the filler (i.e. nano-sized silica and carbon nanotubes) on the thermophysical properties of nanocomposites based on polypropylene is studied using the method of differential scanning calorimetry. It is shown that the features of structure formation processes and the thermal properties do not depend on the fabrication method of nanocomposites and the type of the filler. The extremal character of the concentration dependence of the crystallinity degree and the melting point for nanocomposites based on polypropylene may be explained by the percolation processes of the filler particles. It is revealed a decisive influence of the nanoparticles surface on the thermal properties of polymer nanocomposites.*

Keywords: nanocomposites; thermal properties; carbon nanotubes; aggregation; methods of nanocomposites manufacture.

**REFERENCES**

1. Parvathalu K., Cabrera Y., Judith R., Georgiev G.Y., Cebe P., Iannacchione G.S. Studies of electrical and thermal conductivities of sheared multi-walled carbon nanotube with isotactic polypropylene polymer composites. *Nanomaterials and Nanotechnology*, 2015, vol. 5, pp. 1-7.
2. Saleh N.B., Pfefferle L.D., Elimelech M. Influence of biomacromolecules and humic acid on the aggregation kinetics of single-walled carbon nanotubes. *Environmental Science & Technology*, 2010, vol. 44, pp. 2412-2418.
3. Ausman K.D., Piner R., Lourie O., Ruoff R.S., Korobov M. Organic solvent dispersions of single-walled carbon nanotubes: Toward solutions of pristine nanotubes. *Journal of Physical Chemistry B*, 2000, vol. 104, no. 38, pp. 8911-8915.
4. Kharissova O.V., Kharisov B.I., de Casas Ortiza E.G. Dispersion of carbon nanotubes in water and non-aqueous solvents. *RSC Adv.*, 2013, vol. 3, pp. 24812-24852.
5. Badaire S., Poulin P., Maugey M., Zakri C. In situ measurements of nanotube dimensions in suspensions by depolarized dynamic light scattering. *Langmuir*, 2004, vol. 20, pp. 10367-10370.
6. Poetschke P., Bhattacharyya A.R., Janke A., Goering H. Melt mixing of polycarbonate/multiwallcarbon nanotube composites. *Composite Interfaces*, 2003, vol. 10, pp. 389-404.
7. Bhattacharyya A.R., Sreekumar T.V., Liu T., Kumar S., Ericson L.M., Hauge, R.H. Crystallization and orientation studies in polypropylene/single wall carbon nanotube composite. *Polymer*, 2003, vol. 44, pp. 2373-2377.
8. Siochi E.J., Working D.C., Park C., Lillehei P.T., Rouse J.H., Topping C.C. Melt processing of SWCNT-polyimide nanocomposite fibers. *Composites Part B*, 2004, vol. 35B, pp. 439-446.
9. Melezhyk A.V., Sementsov Yu.I., Yanchenko V.V. Synthesis of fine carbon nanotubes co-deposited at metallic oxide catalysts. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2005, vol. 78, pp. 938-943.
10. Bershtein V.A., Yegorov V.M., *Differentsial'naya skaniruyushchaya kalorimetriya v fiziko-khimii polimerov* [Differential scanning calorimetry in polymer physical chemistry]. Khimiya, Leningrad, 1990, 256 p. (in Russian).
11. B. Wunderlich, *Crystal melting*. In: *Macromolecular Physics*, vol. 3, Academic Press, New York, 1980.
12. Lysenkov E.A., Gomza Yu.P., Davydenko V.V., Klepko V.V. Struktura ta teplofizychni vlastyvoli system na osnovi oligoetylenlikolyu ta anizometrychnykh nanonapovnyuvachiv [Structure and thermophysical properties of the systems based on oligoethylene glycol and anisometric nanofillers]. *Polimernyy Zhurnal*, 2010, vol. 32, no. 2, pp. 99-104. (in Ukrainian).
13. Iguchi M., Watanabe Y. Kinetics of the epitaxy and the over-growth of polyoxymethylene from molten state on needle-like single-crystals. *Br. Polymer J.*, 1977, vol. 9, pp. 251-257.
14. Ozawa T. Kinetics of non-isothermal crystallization. *Polymer*, 1971, vol. 12, pp. 150-158.