

КОМПОЗИТИ ПОЛІПРОПІЛЕН – ВУГЛЕЦЕВІ НАНОТРУБКИ: СТРУКТУРНІ ОСОБЛИВОСТІ, ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

Ю.І. Семенцов¹, Г.П. Приходько¹, М.Т. Картель¹, С.М. Махно¹,
Ю.Є. Грабовський², О.М. Алексєєв², Т.М. Пінчук-Ругаль²

¹Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України
вул. Генерала Наумова 17, Київ, 03164, Україна

²Київський національний університет імені Тараса Шевченка
просп. Глушкова, 2, корп. 1, Київ, 0312, Україна

Одержані композити поліпропілен – вуглецеві нанотрубки (ПП–ВНТ) та досліджені особливості їхньої структури, процесів плавлення та кристалізації, механічні, електро- та теплофізичні характеристики. Показано, що присутність ВНТ в композиті за незначного вмісту призводить до немонотонної зміни ступеня кристалічності ПП, що найвиразніше відображається на теплофізичних властивостях. Встановлено, що за вмісту 0,5–5,0 % мас. ВНТ має місце утворення неперервної сітки із ВНТ, що призводить до суттєвого зростання межі міцності при стисканні, зменшенні величини деформації руйнування, підвищенні електропровідності до п'яти порядків за незначного зростання теплопровідності.

Вступ

Дослідження останніх років свідчать про перспективність використання наповнених ВНТ полімерних композитів, які мають ряд специфічних особливостей[1]. Як матричний полімер знайшов широке застосування поліпропілен (ПП), який належить до класу термопластів універсального призначення. Підвищений інтерес викликає можливість регулювання структури та властивостей ПП введенням добавок різної природи і будови, які, в свою чергу, визначають характер взаємодії між ними і полімером. Унікальні механічні, електричні та теплофізичні властивості за достатньо низької вартості багат шарових вуглецевих нанотрубок (ВНТ) надають можливість більш широкого їх використання як наповнювача для великого різноманіття полімерів, і, зокрема, ПП. У [2–7] приведено результати досліджень оптичних, електричних, механічних і термічних властивостей ряду полімерних матеріалів, наповнених ВНТ, у тому числі на основі ПП, за невеликих концентрацій. ВНТ мають тенденцію до агрегації з утворенням переплутаних клубків [8–10], що заважає їхньому рівномірному розподілу в полімерних матрицях [2, 11, 12]. Крім того, вважається, що слабка міжфазна адгезія полімер – ВНТ [13] перешкоджає ефективній передачі навантаження від полімерної матриці до ВНТ чи переносу заряду між ВНТ. Наведені фактори суттєво знижують ступінь посилення нанокомпозитів полімер/вуглецеві нанотрубки.

Метою роботи було дослідження структурних особливостей, механічних та кінетичних властивостей композитів ПП – ВНТ в порівняно широкому діапазоні концентрації останніх.

Матеріали та методи

Багат шарові ВНТ (рис.1) синтезували методом каталітичного піролізу, як описано в [14–16], з використанням залізовмісного каталізатора, що одержувався співосадженням гідроксидів алюмінію, магнію та двовалентного заліза. ВНТ діаметром 10–20 нм вирощували в реакторі об'ємом 24 дм³ з перемішуванням шарів каталізатора за

рахунок обертання реактора. Джерелом вуглецю слугував пропілен, який одержували при дегідратації пропанолу. Ступінь конверсії пропілену у вуглець за оптимальних умов досягав 80,0–97,0 %. Для запобігання агломерації ВНТ в процесі синтезу каталізатор змішували з високодисперсним кремнеземом марки А 300. Вуглецевий продукт після піролізу в реакторі одержували у вигляді порошку з насипною густиною 24,0–35,0 г/дм³ і масовим вмістом ВНТ 80,0–94,0 % (залишок – каталізатор і SiO₂). Питома поверхня очищених ВНТ зольністю до 1 %, що визначалась по десорбції аргону, складала 200–400 м²/г. Розплав ізотактичного поліпропілену ПП з ВНТ перемішували в екструдері зі швидкістю 50 об/хв. Зразки мали циліндричну форму діаметром 15 мм, висотою 1,3–1,7 мм, які були виготовлені із гранул гарячим пресуванням.

Структурні характеристики ВНТ і композиту ПП–ВНТ визначались методами трансмісійної електронної мікроскопії (ТЕМ) на електронному мікроскопі (JEM-100CXII) та рентгенівської дифракції (ДРОН-3М, $\lambda_{\text{Co}}=0,179$ нм).

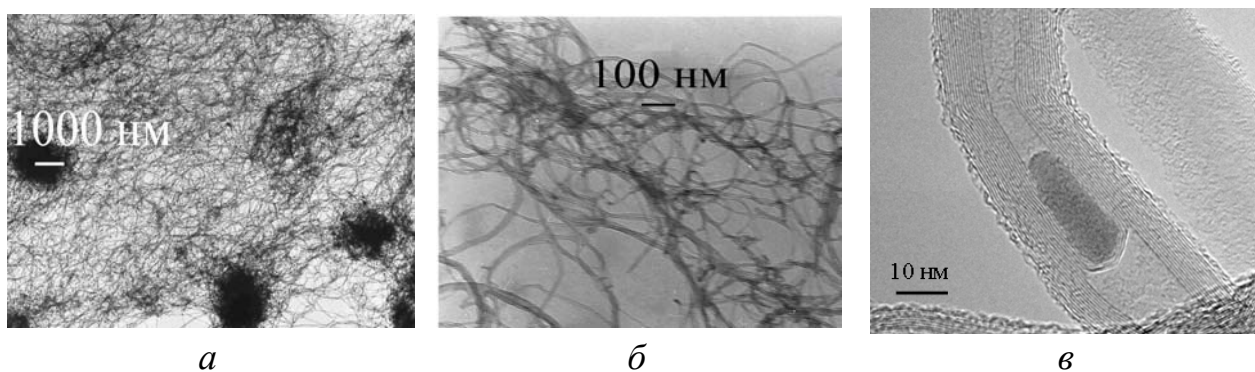


Рис. 1. ТЕМ знімки багат шарових ВНТ, одержаних на каталізаторах складу $\text{Al}_3\text{FeMo}_{0,21}$ (а, б, в).

Ступінь кристалічності ПП в композитах з ВНТ визначали методом диференціального термічного аналізу (ДТА) (дериватограф Q–1500, швидкість нагрівання 10 град/хв). Залежність питомої теплопровідності нанокompозитів від температури вимірювали методом динамічного нагрівання [17] за допомогою промислового приладу ИТ-λ-400, обладнаного аналого-цифровим пристроєм для запису даних на персональний комп'ютер. Зразки покривали тонким шаром графітового мастила для покращення теплового контакту з вимірювальними пластинами. Вимірювання проводили в температурному інтервалі 40–170 °С зі швидкістю нагрівання 5 °С/хв. Відносна похибка методу складала ± 5 %.

Електропровідність на низьких частотах за кімнатної температури досліджували двоконтактним методом за допомогою вимірювача іммітансу Е7–14.

Випробування на стискання проводили на розривній машині 2167–Р50 в режимі повторно-статичного стискання із записом діаграми деформування до вичерпного руйнування зразка.

Експериментальні дані та їхнє обговорення

1. Структурні особливості та кристалізаційна поведінка нанокompозитів.

Структурні особливості та кристалізаційну поведінку нанокompозитів, а також їх залежність від концентрації ВНТ досліджували методами ДТА і рентгенівської дифракції. Результати аналізу діаграм ДТА композитів, що відрізнялись лише концентрацією нанонаповнювача, наведено в табл. 1: температура початку ($T_{\text{поч}}$) та закінчення ($T_{\text{зак}}$) плавлення та кристалізації, температурний інтервал вказаних процесів (ΔT), а також температура екстремуму ($T_{\text{мак}}$) піка ДТА.

З табл. 1 видно, що характеристичні температури плавлення залежать від наявності ВНТ і немонотонно змінюються при збільшенні їх концентрації в композиті. Так, мінімальна температура початку та максимальний температурний інтервал плавлення спостерігається в системі ПП – ВНТ із вмістом 0,5 % мас. ВНТ. Обмежена рухливість полімерних ланок, яка може бути зумовлена взаємодією полімеру з поверхнею наповнювача ϵ , очевидно, причиною зростання температур плавлення і кристалізації зі збільшенням вмісту ВНТ в полімері. Для кристалізації зі збільшенням концентрації ВНТ спостерігається монотонне, але нелінійне підвищення характеристичних температур в досліджуваному концентраційному інтервалі. Слід зазначити, що мінімальне значення температури кристалізації складає 120 °С за концентрації 0,5 % мас. ВНТ.

Таблиця 1. Температурні характеристики плавлення, кристалізації та ступінь кристалічності полімеру для системи ПП–ВНТ

№	Система ПП–ВНТ	Процес плавлення				Процес кристалізації				Ступінь кристалічності, %
		$T_{\text{поч}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{мак}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{зак}}, ^\circ\text{C}$	$\Delta T, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{поч}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{мак}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{зак}}, ^\circ\text{C}$	$\Delta T, ^\circ\text{C}$	
1	ПП	143	170	190	47	126	116	106	20	71,0
2	ПП+ 0,05%	143	171	192	49	128	122	107	21	71,8
3	ПП+0,1%	142	171	189	47	130	122	110	20	61,0
4	ПП+0,5%	140	172	190	50	130	120	112	18	63,6
5	ПП+1%	145	170	190	45	134	126	116	18	63,9
6	ПП+3%	144	170	192	48	137	128	116	21	64,6
7	ПП+5%	147	172	188	41	138	131	117	21	68,2

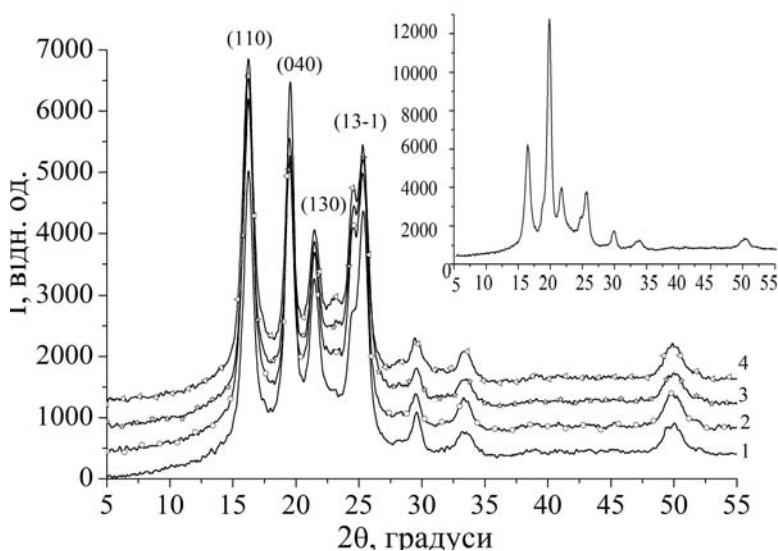


Рис. 2. Дифрактограми нанокompозитів системи ПП – ВНТ із різною концентрацією ВНТ: 1–0,5; 2–1,0; 3–3,0; 4–5,0 % мас.; вихідного ПП – на вставці ($\lambda_{\text{Co}}=0,179$ нм).

Одержані дані для композиту ПП – 1,0 % мас. ВНТ добре узгоджуються з результатами [5] для композиту ПП – 0,8 % мас. ВНТ, що містить одношарові ВНТ (ОВНТ): температура кристалізації в системі ПП – ОВНТ зростає, а температурний інтервал плавлення і кристалізації менший порівняно з вихідним ПП. Це може свідчити

про аналогічний характер впливу одношарових і багатшарових ВНТ на процеси структуроутворення композитів.

На рис. 2 наведено дифрактограми нанокompозитів ПП – ВНТ з концентраціями ВНТ 0,5, 1,0, 3,0 та 5,0 % мас. Зазначимо, що на рентгенограмі відсутні помітні рефлекси, які відповідали б графітоподібній структурі ВНТ. Загальний вигляд картини рентгенівської дифракції свідчить, що полімер в нанокompозиті, як і вихідний ПП, має типову α -форму кристалів, що підтверджується даними ДТА за температурами плавлення та узгоджується з [5]. Поява в спектрі рентгенівської дифракції компонент, зумовлена наявністю кристалічної та аморфної фаз, що вказує на немонотонну зміну концентрації топологічно упорядкованої фази зі збільшенням вмісту ВНТ (рис. 3). За мінімальної концентрації ВНТ (0,05 % мас.) спостерігається невелике збільшення ступеню кристалічності (71,8 %) по відношенню до вихідного ПП, для якого він складає 71 %, та за вмісту 0,1 % мас. ВНТ він спадає до 61 %. В подальшому, за збільшення концентрації ВНТ до 3 % ступінь кристалічності підвищується до 64,4 %, а за вмісту 5 % його значення досягає 68,2 % (рис. 3). Це якісно корелює зі зміною температури початку кристалізації (табл. 1) та залежністю напівширини рентгенівських рефлексів ПП від концентрації ВНТ в системі ПП–ВНТ (рис. 4), де вони зменшуються або лишаються незмінними за концентрації 0,05 % мас., потім збільшуються в інтервалі концентрацій 0,1 – 0,5 % мас. ВНТ.

Одержані дані якісно можна пояснити наступним чином. Включення ВНТ в полімерну матрицю створює додаткові центри кристалізації, що за мінімальної концентрації сприяє процесу кристалізації, проте за подальшого зростання вмісту ВНТ призводить до утворення більшої кількості кристалічних кластерів менших розмірів і збільшення аморфних областей з неупорядкованою молекулярною структурою на молекулярному рівні. Про це свідчать електронно-мікроскопічні дослідження [5], які показують більші розміри сферолітів для ПП порівняно з композитами ПП – ОВНТ, а також залежність напівширин рефлексів системи ПП–ВНТ від вмісту ВНТ.

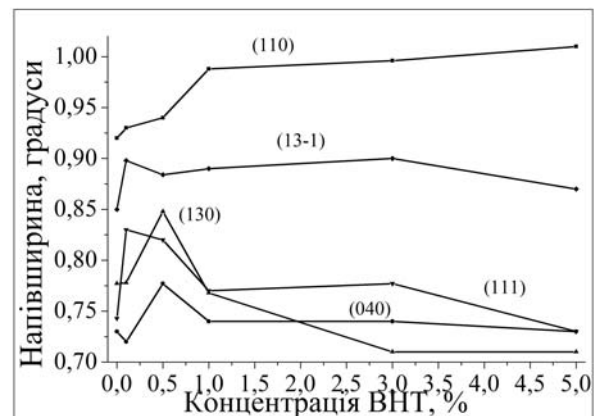
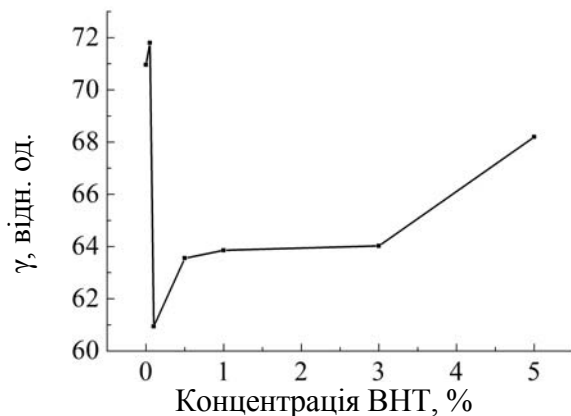


Рис. 3. Залежність ступеню кристалічності, визначеної з рентгенограм, від концентрації ВНТ в системі ПП-ВНТ. **Рис. 4.** Залежність напівширини рентгенівських рефлексів ПП від концентрації ВНТ в системі ПП–ВНТ.

Методом електронно-позитронної анігіляції [18] було показано, що в спектрах кутової кореляції анігіляційного випромінювання для системи ПП–ВНТ з концентрацією до 3,0 % мас. включно спостерігається вузька гаусіана, що свідчить про захоплення позитронів і анігіляцію зі стану позитронію. Радіуси нанопор при збільшенні концентрації ВНТ зменшуються від 0,45 нм до 0,35 нм, а при концентрації ВНТ 5,0 % в композиті наявність нанопор цим методом не виявлено. 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 ВНТ і створюваних ними нанопор на надмолекулярну організацію макромолекул. Зокрема, зі зміною концентрації нанотрубок спостерігається їх упорядкування [3, 15, 19] та «витіснення» за межі кристалів, що визначає процеси структуроутворення в полімері.

2. Електро- та теплофізичні характеристики. На рис. 5 зображено концентраційну залежність логарифму електропровідності системи ПП – ВНТ при кімнатній температурі на низьких частотах. За вмісту вище 1,0 % ВНТ утворюються окремі провідні ланцюжки із агломератів наповнювача. В дослідженому концентраційному діапазоні електропровідність композитів системи збільшується на 5 порядків величини внаслідок високої електропровідності ВНТ. Так само спостерігається стрибок діелектричної проникності (ϵ), залежність якої у вигляді функції Клаузіуса–Мосотті ($F = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2}$) від

концентрації ВНТ наведено на рис. 6. Поріг протікання, визначений із цієї залежності, спостерігається в області 0,5–3,0 % мас. ВНТ. Тобто структурні особливості, визначені з рентгеноструктурних даних та за результатами ДТА, спостерігаються в області концентрацій ВНТ до перколяційного переходу, тобто в системі, де ще немає безперервного кластера ВНТ.

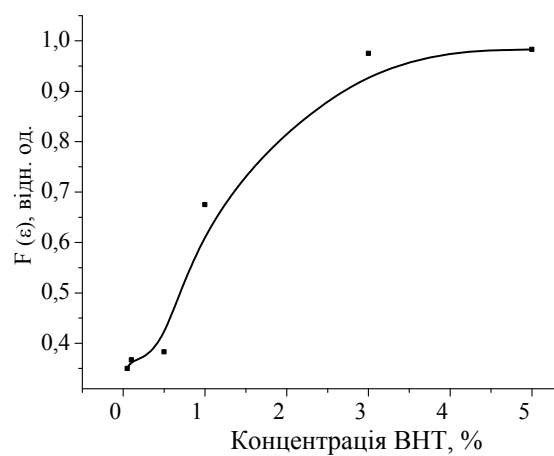


Рис. 5. Залежність логарифма електропровідності σ ($\text{Ом}^{-1} \text{см}^{-1}$) для системи ПП-ВНТ від концентрації ВНТ на частоті 1кГц за $t=20^\circ\text{C}$.

Рис. 6. Залежність функції Клаузіуса–Мосотті для системи ПП–ВНТ від вмісту ВНТ.

Температурні залежності теплопровідності для композитів ПП – ВНТ представлено на рис. 7. Рівень теплопровідності композитів досить низький, оскільки основний внесок в загальну теплопровідність дає полімер, особливістю якого є складна 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.

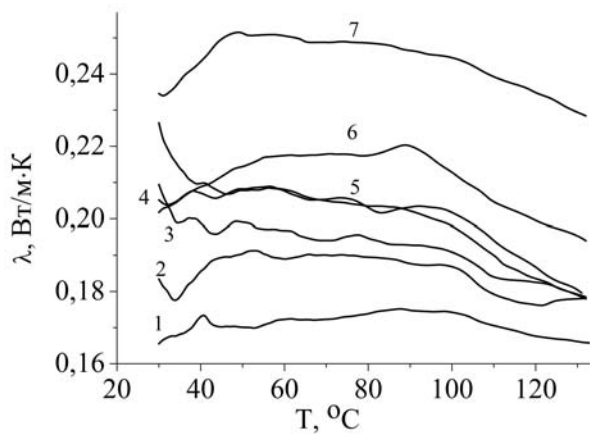


Рис. 7. Температурні залежності теплопровідності композитів ПП-ВНТ: 1–0,1; 2 - 0,0; 3 – 0,05; 4 – 1,0; 5 – 0,5; 6 – 3; 7 – 5% мас. ВНТ.

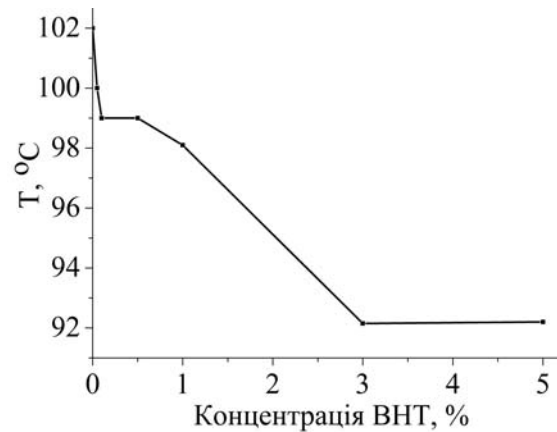


Рис. 8. Залежність температури теплостійкості по Віку полімеру у системі ПП-ВНТ від концентрації вуглецевих нанотрубок.

Теплопровідність кристалічних та аморфних ділянок полімеру суттєво відрізняється, що пов'язано з відмінностями розповсюдження фононів. Кристалічні області полімеру мають вищу 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. 7 видно, що температурна залежність теплопровідності вихідного полімеру близька до лінійної приблизно до 100 °С, після чого теплопровідність спадає. Вказана температура, за даними [20], лежить у проміжку 95–110 °С і визначається як температура теплостійкості по Віку. В методі Віка індентер вдавлюють в торець циліндричного зразка та вимірюють температуру, за якої досягається певна глибина вдавлення. Теплостійкість термопластів характеризує пластичність полімеру за даної температури та істотно залежить від молекулярної маси, ступеня кристалічності та технологічних умов одержання полімерного матеріалу, зокрема збільшується за підвищення ступеню кристалічності полімеру. Зміна цієї температури в наповненій системі може непрямо свідчити про стан надмолекулярної структури полімерної складової у розглянутому температурному діапазоні.

На рис. 8 зображено залежність температури теплостійкості по Віку полімеру у композитах ПП – ВНТ від концентрації ВНТ, яка суттєво залежить від вмісту наповнювача і нелінійно зменшується при його зростанні. Видно, що навіть незначні концентрації наповнювача 0,05–0,1 % дещо понижують теплостійкість ПП. Загальний вміст неупорядкованої фази зростає при подальшому збільшенні концентрації наповнювача. Збільшення площі контактів складових композиту, а також аморфізація полімерної складової є причиною зменшення теплопровідності композитів в досліджуваному концентраційному діапазоні.

На рис. 9 зображено концентраційну залежність теплопровідності системи за різних температур. Більша величина теплопровідності композиту ПП–0,05 % мас. ВНТ порівняно з вихідним ПП корелює зі значенням ступеня кристалічності. Ефект зменшення теплопровідності системи за низьких концентрацій наповнювача (0–0,5 %) описаний в літературі тільки для ОВНТ [21] і пояснюється розсіюванням фононів на межі розділу ВНТ – полімер.

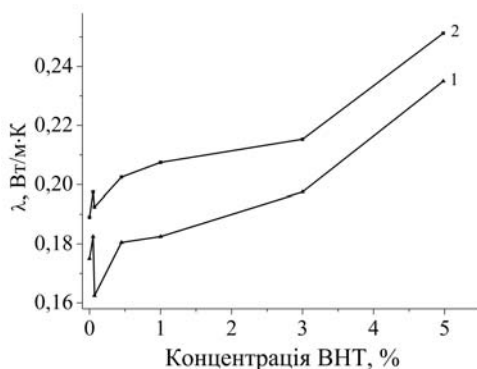


Рис. 9. Залежність теплопровідності системи ПП–ВНТ від концентрації ВНТ: 1 – 60 °С, 2 – 120 °С.

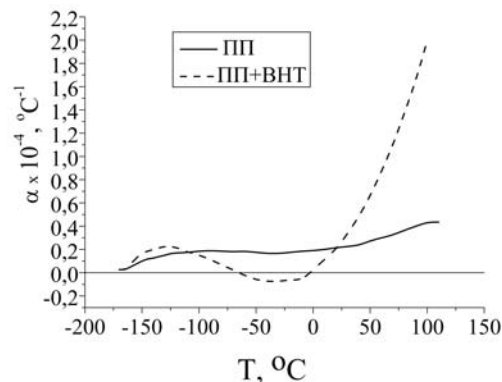


Рис. 10. Температурна залежність коефіцієнта лінійного розширення ПП та системи ПП–5,0 % ВНТ.

Як показано методами ДТА і рентгенівської дифракції, вказаний концентраційний діапазон характеризується пониженим ступенем кристалічності порівняно з вихідним полімером, а отже і значним вмістом неупорядкованої фази та наявністю нанопор, що сприяє зниженню теплопровідності композиту за рахунок пониження теплопровідності полімеру і додаткового розсіювання енергії. Підвищення теплопровідності при зростанні вмісту наповнювача компенсується адитивним внеском більш теплопровідної складової композита. Досягненню значень теплопровідності композитів, співставних з величиною теплопровідності ВНТ [22], перешкоджає наявність міжфазної границі полімер – ВНТ, і визначальною є втрата енергії фононів за рахунок низької теплопровідності контактів.

На рис. 10 наведено температурні залежності коефіцієнту лінійного розширення вихідного ПП та системи ПП–5,0 % ВНТ, яка на відміну від ПП має від’ємний коефіцієнт лінійного розширення в температурному інтервалі від мінус 60 до 0 °С. Тобто за умови утворення неперервної сітки ВНТ температурний коефіцієнт лінійного розширення системи ПП–ВНТ набуває від’ємних значень, що може спостерігатись для графітоподібних ґраток в області невисоких температур.

3. Механічні характеристики композитів ПП–ВНТ. Як видно з рис. 11, де наведено діаграми стискання ПП і композита ПП–5,0 % ВНТ, включення ВНТ в склад композита не змінює характеру кривої деформація – напруга стискання, змінюються лише кількісні значення характеристик. Криві мають типовий для твердих полімерів характер [20]. Однак, при додаванні до ПП 5,0 % ВНТ напруги руйнування значно (на 55,0 %) збільшуються, а деформація руйнування зменшується приблизно на 40,0 %. Зменшення деформації руйнування при стисканні свідчить про збільшення крихкості полімеру за присутності ВНТ.

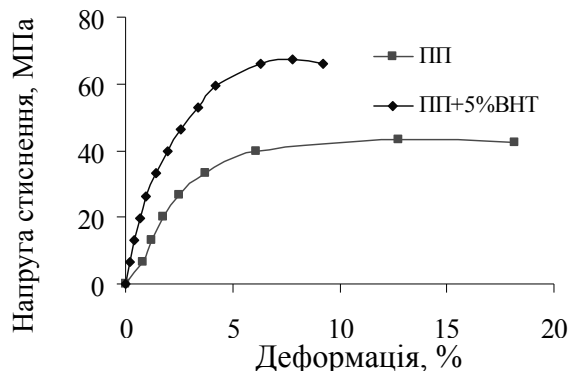


Рис. 11. Діаграми стискання вихідного ПП та композиту ПП–5,0 % ВНТ.

На рис. 12 та 13 наведено залежності деформації та напруги руйнування при стисканні від концентрації ВНТ в композитах. Як видно, деформація руйнування при концентрації ВНТ 0,5 % мас. різко знижується (зростає крихкість матеріалу), а потім плавно збільшується зі зростанням вмісту ВНТ, однак лишається меншою ніж у вихідного ПП. Тобто залежність деформації руйнування за стискання від концентрації ВНТ схожа на залежність кінетичних характеристик від концентрації ВНТ та корелює з виглядом залежності ступеня кристалічності системи ПП–ВНТ від концентрації ВНТ. Аморфізація структури полімеру зменшує деформацію руйнування при стисканні, а після утворення неперервної сітки з ВНТ, її величина поступово збільшується.

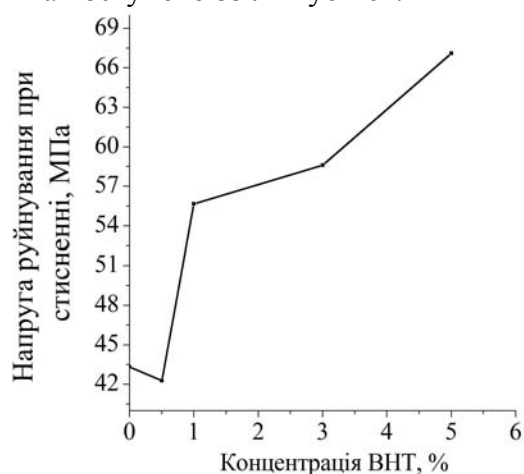
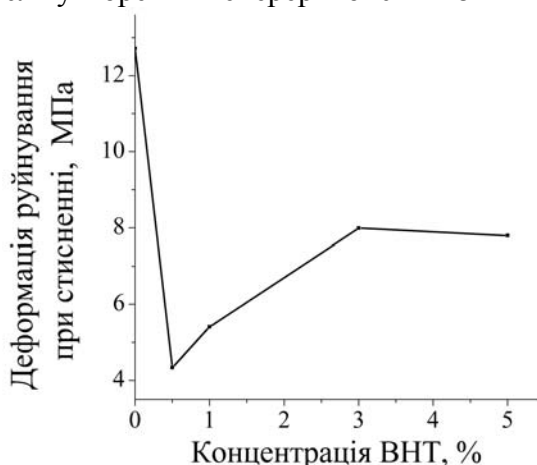


Рис. 12. Залежність деформації руйнування при стисканні композитів ПП-ВНТ від концентрації ВНТ.

Рис. 13. Залежність напруги руйнування при стисканні композитів ПП–ВНТ від концентрації ВНТ.

Межа міцності при стисканні також дещо зменшується за концентрації ВНТ 0,5% мас., а потім за порогом протікання досить різко зростає, значно переважаючи її значення для вихідного ПП.

Висновки

Встановлено, що за вмісту 0,5–5,0 мас % ВНТ в нанокompозиті має місце утворення неперервної сітки із ВНТ, що призводить до суттєвого зростання межі міцності при стисканні, зменшенні величини деформації руйнування та підвищенні електропровідності до п'яти порядків за незначного зростання теплопровідності.

Введення багат шарових вуглецевих нанотрубок в матрицю ізотактичного пропілену сприяє надмолекулярній організації полімерних молекул, що призводить до підвищення ступеня кристалічності нанокompозита. Цей ефект проявляється в зміні параметрів ґратки, текстури, розмірів блоків когерентного розсіювання, мікронапруг, а також в підвищенні температури кристалізації в системі ПП–ВНТ.

Література

1. Микитаев А.К., Козлов Г.В., Заиков Г.Е. Полимерные нанокompозиты: многообразие структурных форм и приложений. –М.: Наука, 2009. –278с.
2. Zhao Q., Wagner H.D. Raman spectroscopy of carbon nanotube – based composites // Phil. Trans. A. – 2004. – V. 362. – P. 2407–2424.
3. Латынов З.З., Поздняков О.Ф. Определение условий получения полимерных пленок, содержащих упорядоченную структуру углеродных нанотрубок и высших фуллеренов // Письма в журн. техн. физики. – 2006.–Т. 32, Вып. 9.–С. 28–33.

4. Barber A.H., Zhao Q., Wagner H.D., Baillie C.A. Characterization of E – glass – polypropylene interfaces using carbon nanotubes as strain sensors // *Comp. Sci. Technol.* – 2004. – V. 64. – P. 1915–1919.
5. Bhattacharyya A.R., Sreekumar T.V., Liu T. et al. Crystallization and orientation studies in polypropylene single wall carbon nanotube composite // *Polymer.* – 2003. – V. 44. – P. 2373–2377.
6. Bing-Xing Yang, Jia-Hua Shi, K.P. Pramoda, Suat Hong Goh. Enhancement of the mechanical properties of polypropylene using polypropylene-grafted multiwalled carbon nanotubes // *Comp. Sci. Technol.* – 2008. – V. 68. – P. 2490–2497.
7. Приходько Г.П., Гаврилюк Н.А., Диякон Л.В., Кулиш Н.П., Мележик А.В., Семенцов Ю.И. Полипропиленовые композиты, наполненные углеродными нанотрубками // *Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии.* – 2006. – Т.4, № 4. – С. 1081–1088.
8. 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. – V. 41. – P. 2855–2863.
9. Wei F., Zhang Q., Qian W.-Z., Yu H., Wang Y., Luo G.-H., Xu G.-H., Wang D.-Z. The mass production of carbon nanotubes using a nano-agglomerate fluidized bed reactor: A multiscale space–time analysis // *Powder Technol.* – 2008. – V. 183. – P. 10–20.
10. 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.
11. 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.
12. Bokobza L. Multiwall carbon nanotube elastomeric composites: A review // *Polymer.* – 2007. – V. 48. – P. 4907–4920.
13. Wei H.-F., Hsiue G.-H., Liu C.-Y. Surface modification of multi-walled carbon nanotubes by a sol-gel reaction to increase their compatibility with PMMA resin // *Comp. Sci. Technol.* – 2007. – V. 67 – P. 1018–1026.
14. Деклараційний патент України 69292 А, С01В 31/00, 16.08.2004.
15. Мележик А.В., Семенцов Ю.И., Янченко В.В. Синтез тонких углеродных нанотрубок на соосаженных металлоксидных катализаторах // *Журн. прикл. химии.* – 2005. – Т. 78. – Вып.6. – С. 938–944.
16. Семенцов Ю.И., Мележик А.В., Приходько Г.П., Гаврилюк Н.А., Пятковский М.Л., Янченко В.В. Синтез, структура, физико-химические свойства наноуглеродных материалов // *Физико-химия наноматериалов и супрамолекулярных структур.* – 2007. – Т. 2. – С. 116 – 158.
17. Платунов Е.С. Теплофизические измерения в монотонном режиме. – Л.: Энергия. – 1973. – 143 с.
18. Нищенко М.М., Цапко Е.А., Приходько Г.П., Семенцов Ю.И. Позитронная спектроскопия композитов полипропилен-углеродные нанотрубки. X Международ. конф. ICHMS'2007 «Водородное материаловедение и химия углеродных наноматериалов». – Судак, Крым, Украина. – 2007. – С. 612 – 613.
19. Thostenson E.T., Ren Z., Chou T.W. Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review // *Comp. Sci. Technol.* – 2001. – V. 61. – P. 1899–1912.
20. Энциклопедия полимеров / Под ред. В.А. Кабанова. – М.: Сов. энциклопедия. – 1977. – Т. 3. – 1152 с.
21. Xu Y., Ray G., Abdel-Magid B. Thermal behavior of single-walled carbon nanotube polymer matrix composites // *Composites A.* – 2006. – V. 37. – P. 114–121.

22. 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.

**КОМПОЗИТЫ ПОЛИПРОПИЛЕН – УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ:
СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ,
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА**

**Ю.И. Семенцов¹, Г.П. Приходько¹, М.Т. Картель¹, С.М. Махно¹,
Ю.Е. Грабовский², А.Н. Алексеев², Т.М. Пінчук-Ругаль²**

¹*Институт химии поверхности им. О.О. Чуйка Национальной академии наук Украины
ул. Генерала Наумова 17, Киев, 03164, Украина*

²*Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко
просп. Глушкова, 2, корп. 1, 03127, Киев-127, Украина*

Получены композиты полипропилен – углеродные нанотрубки (УНТ) и исследованы особенности их структуры, процессов плавления и кристаллизации, механические, электро- и теплофизические характеристики. Показано, что присутствие углеродных нанотрубок в композите в небольших количествах приводит к немонотонному изменению степени кристалличности матрицы, которое наиболее явно проявляется на теплофизических свойствах. Установлено, что при содержании 0,5–5,0 % масс. трубок имеет место образование непрерывной сетки из УНТ, что приводит к существенному возрастанию предела прочности на сжатие, уменьшению деформации разрушения, увеличению электропроводности почти на пять порядков при незначительном росте теплопроводности.

**POLYPROPYLENE-CARBON NANOTUBES COMPOSITES : STRUCTURAL
FEATURES, PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES**

**Yu.I. Sementsov¹, G.P. Prikhodko¹, N.T. Kartel¹, S.M. Mahno¹,
Yu.E. Grabovsky², O.M. Aleksyeyev², T.M. Pinchuk-Rugal²**

¹*Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine
17 General Naumov Str., Kyiv, 03164, Ukraine*

²*Taras Shevchenko National University of Kyiv, Glushkov av. 2, build.1, 03127 Kyiv, Ukraine*

Polypropylene-carbon nanotubes composites were obtained. The features of structure, melting and crystallization as well as the mechanical, elektro- and thermophysical properties of the composites were investigated. It is shown that an incorporation of small amount of carbon nanotubes in the polypropylene matrix causes to an unmonotonous change of the matrix cristallinity which, in turn, has an influence of the change of physical properties of the composites. The formation of continuous net of carbon nanotubes into the polypropylene matrix leads to the substantial growth of tensile strength on compression; the diminishing of deformation of destruction; the increase of conductivity almost in five orders at the insignificant increase of heat conductivity.