

УДК: 678.01:534+678.046.9

**Шут М.І., Рокицький М.О., Рокицька Г.В., Шут А.М.,  
Баштовий В.І., Галушка Н.В.**

*НПУ імені М.П. Драгоманова, м. Київ, Україна  
01601, вул. Пирогова, 9, Київ, Україна  
E-mail: maksalrokitkiy@gmail.com*

### **Фізико-механічні властивості полімерних нанокompозитів системи пентапласт - вуглецеві нанотрубки**

*Ультразвуковим методом проведені експериментальні дослідження акустичних властивостей і структури полімерних нанокompозитів системи пентапласт - вуглецеві нанотрубки (ВНТ). Аналіз досліджених концентраційних залежностей характеристик на частотах 5, 7,5 та 10 МГц свідчить про сильний характер взаємодії компонентів системи пентапласт - ВНТ, що проявляється у зміні властивостей та структури складових компонентів та переходу пентапласту при досягненні концентрації ВНТ  $\varphi \approx 0,3$  об. % у стан поверхневого шару з особливою структурою та властивостями.*

**Ключові слова:** полімер, пентапласт, вуглецеві нанотрубки, модуль пружності, поглинання.

**Постановка задачі.** Ведення наночастинок до складу полімерних матеріалів викликає широкий комплекс явищ і ефектів, що дозволяє створювати нові конструкційні композиційні матеріали з особливою структурою та властивостями. Залежно від властивостей наповнювачів їх модифікуючий вплив на властивості композитів є різним.

**Метою даної роботи** було з'ясування впливу багат шарових вуглецевих нанотрубок на фізико-механічні властивості полімерних нанокompозитів на основі пентапласту [1].

У даному дослідженні було використано порошкоподібний пентапласт промислового виробництва марки БП. Вихідний порошок диспергували механічним способом із наступним фракціонуванням з використанням лабораторних сит марки УКС-СЛ-200 з діаметром комірок 50 та 40 мкм. Перед пресуванням порошок пентапласту було витримано протягом 24 год при температурі 323 К для видалення летких низькомолекулярних домішок.

В якості наповнювача були використані кислотно очищені від мінеральних домішок багат шарові ВНТ (рис. 1), виготовлені згідно до ТУ У 24.1-03291669-009:2009. Багат шарові ВНТ виготовлялися методом хімічного осадження з газової фази (CVD) в результаті каталітичного розкладу розчину бензолфероцен в трубоподібній печі при різних температурах в аргонному середовищі на  $FeO/NiO$  каталізаторі. Зовнішній діаметр використовуваних ВНТ складав 10 – 50 нм, довжина складала ~ 20 мкм, а питома поверхня очищених ВНТ – 200 – 400 м<sup>2</sup>/г. Питомий електричний опір ВНТ складав 0.05 – 0.1 Ом·см.

При виготовленні зразків для досліджень суміш порошку пентапласту та вуглецевих нанотрубок ретельно гомогенізували в рідинному середовищі за допомо-



Рис. 1. Фотографія багат шарових ВНТ

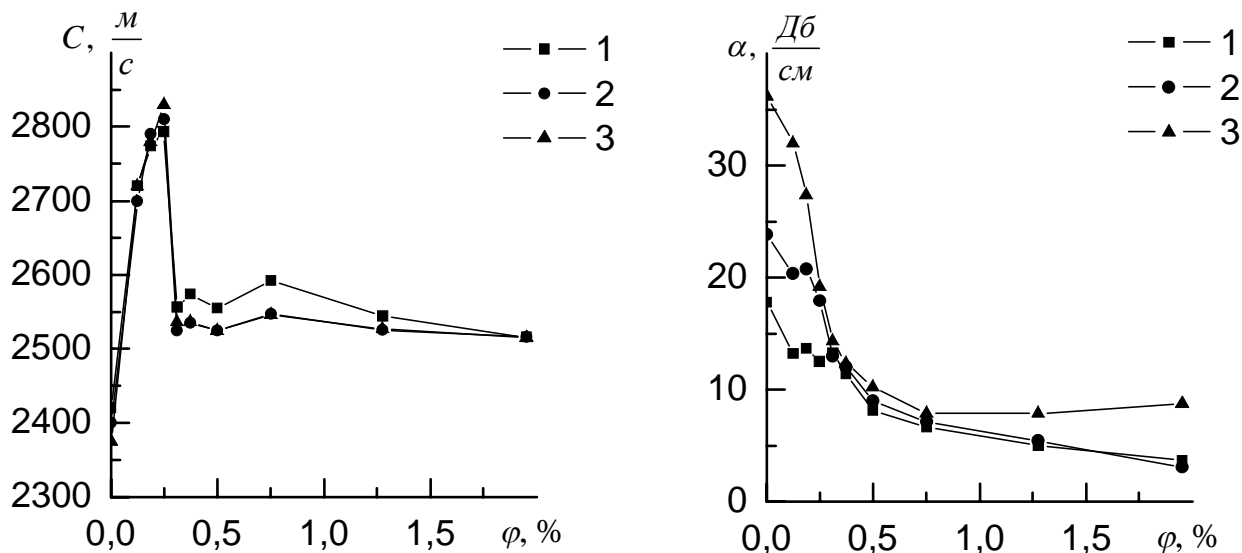
гою ультразвукового диспергатора УЗДН-А та після термообробки в термовакуумній шафі при температурі 333 К пресували з розплаву полімеру в однакових термобаричних умовах: нагрівання зі швидкістю 3,5 К/хв, витримка при 483 К протягом 15 хв під тиском 20 МПа, охолодження із розплаву зі швидкістю 0,5 К/хв, що відповідає оптимальним технологічним умовам переробки композиту з урахуванням властивостей як наповнювача, так і полімерної матриці [2].

Дослідження акустичних властивостей полімерних нанокомпозитів системи пентапласт - ВНТ проводилися імпульсним фазовим методом при кімнатній температурі. Для реалізації імпульсного фазового методу використовували вимірювач швидкості та поглинання ультразвуку “УС-12-ИМ”, ультразвукові випромінювач та приймач із буферними стержнями.

За результатами дослідження [3] побудовані концентраційні залежності швидкості поширення  $C$  та коефіцієнта поглинання  $\alpha$  ультразвуку в зразках системи пентапласт - вуглецеві нанотрубки з концентрацією наповнювача  $0 \leq \varphi < 2$  об. %.

**Аналіз результатів** показує, що залежність швидкості поширення ультразвуку в системі пентапласт – ВНТ має три характерні ділянки (рис. 2). При малих концентраціях ВНТ ( $\varphi \leq 0,25$  об. %) спостерігається різке підвищення швидкості поширення ультразвуку (близько 20 % від значення для чистого пентапласту), що практично не залежить від частоти ультразвуку.

Друга ділянка ( $0,25 < \varphi \leq 0,3$  об.%) відповідає різкому зменшенню швидкості поширення ультразвуку близько 10 % від максимального значення. Як видно, максимальне зменшення швидкості поширення ультразвуку у композитах є характерним для частоти 10 МГц, а мінімальне – для частоти 5 МГц. На третій ділянці ( $0,3 < \varphi \leq 2$  об. %) сильної залежності швидкості поширення ультразвуку від вмісту ВНТ в композиті не спостерігається. Величини значень  $C$  для частот 7.5 та 10 МГц практично не відрізняються, а на частоті 5 МГц є дещо вищими (~ 2 %).

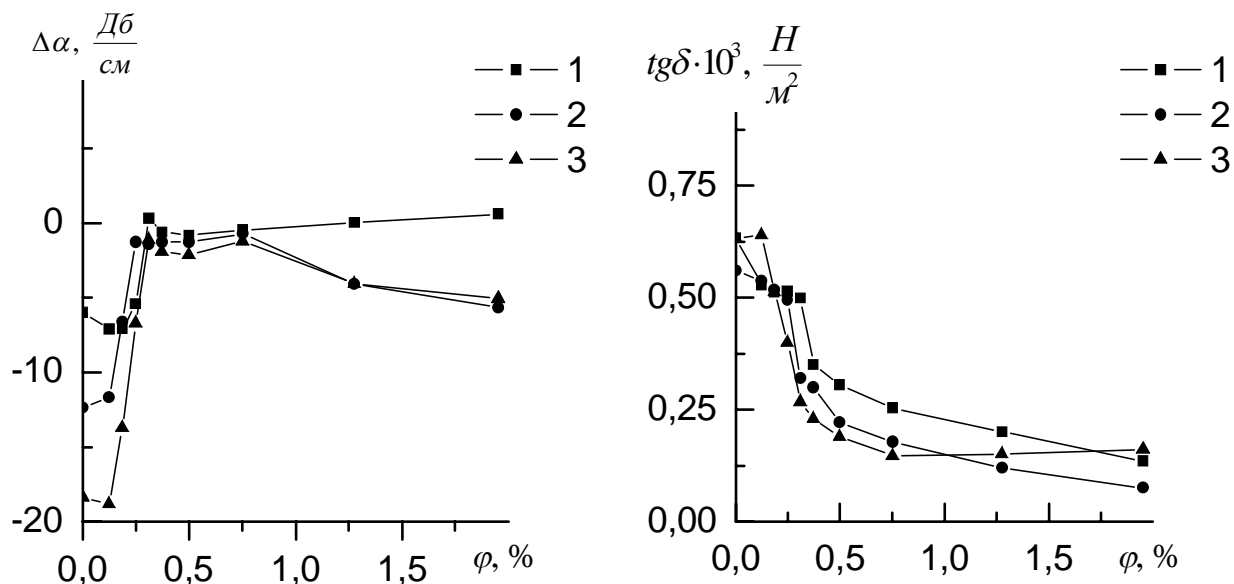


**Рис. 2.** Концентраційні залежності швидкості поширення  $C$  (а) та коефіцієнта поглинання  $\alpha$  (б) ультразвуку на частотах: 1) 5 МГц; 2) 7.5 МГц, 3) 10 МГц в системі пентапласт - ВНТ

На концентраційних залежностях поглинання ультразвуку можна виділити дві характерні ділянки. Для малих концентрацій ВНТ ( $\varphi \leq 0.3$  об. %) має місце досить швидке зменшення коефіцієнта поглинання, що найяскравіше проявляється на частоті 10 МГц ( $\sim 60$  %) та найменше – на частоті 5 МГц ( $\sim 25$  %). В концентраційній області  $0.3 < \varphi \leq 2$  об. % також спостерігається зменшення коефіцієнта поглинання ультразвуку від вмісту ВНТ, яке найменше проявляється для частоти 5 МГц. Таким чином, можна зробити висновок, що значення коефіцієнта поглинання для ненаповненого пентапласту є найвищим і зменшується з ростом концентрації вуглецевих нанотрубок.

Також були проведені дослідження концентраційних залежностей “стрибка” коефіцієнта поглинання ультразвуку  $\Delta\alpha$  при зміні частоти: 5 - 7,5 МГц, 7,5 - 10 МГц та 5 - 10 МГц та розраховані значення тангенсу кута механічних втрат  $\text{tg}\delta$  у композитах системи пентапласт – ВНТ на частотах 5 МГц, 7,5 МГц, та 10 МГц (рис. 3).

На концентраційних залежностях “стрибка” коефіцієнта поглинання ультразвуку можна виділити три ділянки. На першій ділянці при малих концентраціях ВНТ ( $\varphi \leq 0,12$  об. %) “стрибок” поглинання залишається практично незмінним у відношенні до відповідних значень, характерних для ненаповненого пентапласту. При збільшенні вмісту наповнювача у концентраційній області  $0,12 < \varphi \leq 0,3$  об. % спостерігається значне зростання значень “стрибка” коефіцієнта поглинання при зміні частоти, що найяскравіше проявляється при зміні частоти від 5 до 10 МГц ( $\sim 94$  %) та найменше – при зміні частоти від 5 до 7.5 МГц ( $\sim 88$  %). Область концентрацій  $0.3 < \varphi \leq 2$  об. % характеризується незначною зміною “стрибка” коефіцієнта поглинання, хоча для зміни частоти з 5 до 7.5 МГц спостерігається деяке зростання значень “стрибка” коефіцієнта по-



**Рис. 3.** Концентраційні залежності “стрибка” коефіцієнта поглинання ультразвуку  $\Delta\alpha$  при зміні частоти: 1) 5 ÷ 7.5 МГц, 2) 7.5 ÷ 10 МГц, 3) 5 ÷ 10 МГц (а) та тангенсу кута механічних втрат  $tg\delta$  (б) на частотах: 1) 5 МГц, 2) 7.5 МГц, 3) 10 МГц

глинання, а для змін частот з 7.5 до 10 МГц та з 5 до 10 МГц спостерігається спадання “стрибка” коефіцієнта поглинання.

Крім того було проведено розрахунки концентраційних залежностей дійсної  $E'$  і уявної  $E''$  складових комплексного модуля пружності на частотах 1 – 5 МГц, 2 – 7,5 МГц та 3 – 10 МГц (рис. 4).

Аналіз результатів показує, що аналогічно до концентраційних залежностей швидкості поширення ультразвуку, концентраційні залежності дійсної складової комплексного модуля пружності  $E'$ , можна розділити на три характерні ділянки. Концентраційні залежності уявної складової комплексного модуля пружності  $E''$  по аналогії із відповідними залежностями коефіцієнта поглинання ультразвуку можна поділити на дві ділянки.

Сукупний з раніше викладеними результатами, аналіз наведених концентраційних залежностей швидкості поширення  $C$ , коефіцієнта поглинання  $\alpha$  ультразвуку на частотах 5, 7.5 та 10 МГц та тангенсу кута механічних втрат, свідчить про сильний характер взаємодії компонентів системи пентапласт - вуглецеві нанотрубки, що проявляється у зміні властивостей та структури складових компонентів та дозволяє зробити висновки про динаміку зміни структури та розміру неоднорідностей системи пентапласт - ВНТ. Оскільки швидкість ультразвуку у всій дослідженій концентраційній області є значно вищою ніж для ненаповненого пентапласту, можна зробити висновок, що при наповненні пентапласту вуглецевими нанотрубками має місце значне зростання пружності композиту в порівнянні з чистою полімерною матрицею. Очевидно, це може відбуватись за рахунок значної зміни структури полімерної складової системи та утворенні навколо ВНТ міжфазного шару з більш впорядкованою по відношенню до чистого пентапласта структурою, про що додатково свідчать результати дослідження теплоємності системи пентапласт - ВНТ [4].

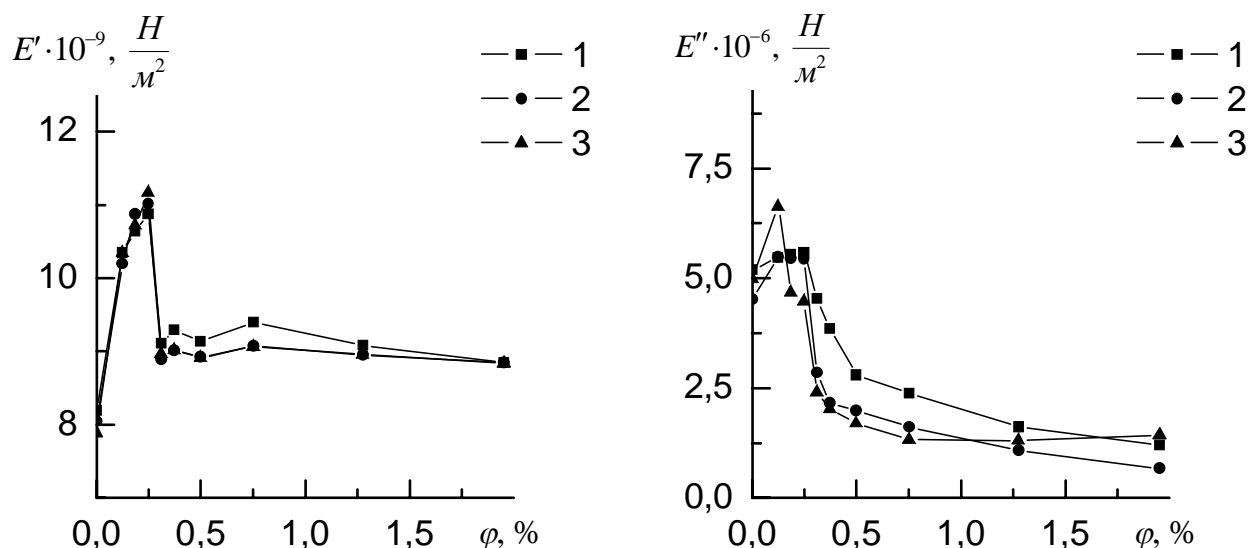


Рис. 4. Концентраційні залежності дійсної  $E'$  (а) та уявної  $E''$  (б) складових комплексного модуля пружності на частотах: 1) 5 МГц, 2) 7.5 МГц, 3) 10 МГц

Додаткову інформацію дають залежності значення “стрибка” коефіцієнта поглинання від частоти, що більш за все свідчать про зміну розміру неоднорідностей структури. Для малих концентрацій ВНТ ( $\varphi \leq 0,12$  об. %) збільшення вмісту наповнювача відповідає зменшенню відстані між окремими вуглецевими нанотрубками, оточених поверхневим шаром пентапласту з особливими структурою та властивостями [5, 6]. Розмір неоднорідності в цьому випадку відповідає розміру агрегатів ВНТ оточених поверхневим шаром пентапласту у матриці пентапласту, що знаходиться у вільному стані. Зростання розміру неоднорідності в цьому випадку можливе тільки за рахунок коагуляції частинок ВНТ при збільшенні його вмісту.

Подальше збільшення вмісту наповнювача до 2 % супроводжується слабкими змінами “стрибка” поглинання, а отже характеризується практичною незмінністю розмірів неоднорідностей структури композиту, що пояснюється перекриттям поверхневих шарів пентапласту і перебуванням частинок ВНТ у суцільній матриці пентапласту у стані поверхневого шару.

Про перебування пентапласту у стані поверхневого шару із більш впорядкованою по відношенню до ненаповненого пентапласту структурою із практично незалежними від концентрації розмірами структурних неоднорідностей свідчить також характер концентраційних залежностей тангенса кута механічних втрат у композитах системи, а також зростання швидкості поширення та зменшення поглинання ультразвуку.

### Висновки.

Зміна значень “стрибка” поглинання, при зміні частоти свідчить про те, що розмір агрегатів ВНТ в матриці пентапласту як перешкоди для механічної хвилі, є значно меншими, ніж розміри частинок пентапласту, а практична сталість усіх досліджених характеристик при досягненні концентрації ВНТ  $\varphi \approx 0,3$  об. %

свідчить про перехід пентапласту при цій концентрації у стан поверхневого шару.

### Література:

1. Мулин Ю.А., Ярцев И.К. Пентапласт. – Л.: Химия, 1975. – 120 с.
2. Рокицький М.О., Кирилов Д.В., Янчевський Л.К., Левандовський В.В. Технологія та пристрій для приготування термопластичних ПКМ методом пресування. // Науковий часопис НПУ імені М.П. Драгоманова. Серія 1. Фізико-математичні науки, Київ: НПУ імені М.П. Драгоманова. – 2005. – № 5. – С. 58-62.
3. Рокицька Г.В., Шут М.І., Рокицький М.О., Січкач Т.Г., Шут А.М. Акустичні властивості полімерних наноккомпозитів системи пентапласт – ВНТ // Матеріали XXVIII Міжнародної наукової конференції “Дисперсні системи” (16-20 вересня 2019, м. Одеса, Україна). – 2019. – С. 83-85.
4. Шут М.І., Рокицький М.О., Рокицька Г.В., Шут А.М., Стасюк І.М. Теплофізичні властивості полімерних композиційних матеріалів на основі пентапласту і вуглецевих нанотрубок // Фізика аеродисперсних систем. – 2018. – № 55. – С. 8-13.
5. Rokytska H.V., Stoliarova S.S., Rokytskyi M.O., Shut M.I. Features of the Heat Conductivity of Penton Filled by MWCNT: Abstracts of XVII International Freik Conference Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems (May 20-25, 2019, Ivano-Frankivsk, Ukraine). – 2019. – P. 221.
6. Rokytska H.V., Shut M.I., Rokytskyi M.O., Shut A.M. Heat conductivity of penton filled by multi-walled carbon nanotubes // Abstracts of the International research and practice conference: “Nanotechnology and nanomaterials (NANO-2018)” (August 27-30, 2018, Kyiv, Ukraine). – 2018. – P. 493.

**Шут Н.И., Рокицкий М.А., Рокицкая Г.В., Шут А.Н.,  
Баишовой В.И., Галушка Н.В.**

### **Физико-механические свойства полимерных наноккомпозитов системы пентапласт - углеродные нанотрубки**

#### АННОТАЦИЯ

Ультразвуковым методом проведены экспериментальные исследования акустических свойств и структуры полимерных наноккомпозитов системы пентапласт - углеродные нанотрубки (УНТ). Анализ исследованных концентрационных зависимостей характеристик на частотах 5, 7.5 и 10 МГц свидетельствует о сильном характере взаимодействия компонентов системы пентапласт - УНТ, которое проявляется в изменении свойств и структуры составляющих компонентов и перехода пентапласта при достижении концентрации УНТ  $\varphi \approx 0.3$  об. % в состояние поверхностного слоя с особой структурой и свойствами.

**Ключевые слова:** полимер, пентапласт, углеродные нанотрубки, модуль упругости, поглощение.

**Shut M.I., Rokytskyi M.O., Rokytska H.V., Shut A.M.,  
Bashtovyi V.I., Halushka N.V.**

## **Physical and mechanical properties of polymer nanocomposites of penton - carbon nanotubes system**

### SUMMARY

*The work is dedicated to the solution of an important task - the creation and study of new polymer compositions, which, unlike traditional polymeric materials, are characterized by polyfunctionality and high performance characteristics. Over the past few decades, among nanofillers, considerable attention has been paid to carbon nanotubes (CNTs) due to their special mechanical and thermal properties, geometric parameters, low mass density and their inherent electrical properties.*

*As a polymer matrix for studying systems with an active interaction of components, it is proposed to use polymers that are capable of crystallization and include polar groups. A typical representative of such polymers is the high molecular weight polyester - penton. Such composite systems are favorably distinguished by the presence of two phase instabilities in the temperature range under study, namely, the melting of the crystalline phase and the glass transition of the amorphous component of the polymer matrix, which will provide more complete and deeper information about the mutual influence of the components of such systems.*

*The ultrasonic method has been used for experimental study of the acoustic properties and structure of polymer nanocomposites of the penton - carbon nanotubes system. An analysis of the studied concentration dependences of the characteristics at frequencies of 5, 7.5, and 10 MHz indicates a strong character of the interaction between the penton - CNT system components.*

*The research results indicate that the ultrasound velocity in filled systems in the entire studied concentration region is significantly higher than for an unfilled penton, and for the carbon nanotubes filled penton, a significant increase in the elasticity of the composite compared with an unfilled polymer matrix takes place. Obviously, this can occur due to a significant change in the structure of the polymer component of the system and the formation of an interfacial layer around the CNT with a more ordered structure respectively to pure penton. Additional information is provided by the dependences of the “jump” of the absorption coefficient on the frequency and the dependences of the tangent of the angle of mechanical losses ( $\text{tg}\delta$ ), which indicate that the size of carbon nanotube aggregates in the penton matrix as an obstacle to a mechanical wave is much smaller than the size of the penton particles, and the constancy of all studied characteristics when the concentration of CNTs  $\varphi \approx 0.3$  vol. % indicates the transition of the penton at this concentration to the state of the wall layer.*

**Key words:** *polymer, penton, carbon nanotubes, elastic modulus, absorption.*