

УДК 536.6:537.9:579.69

Лисенков Е.А.

Чорноморський національний університет імені Петра Могили, Миколаїв,
E-mail: ealysenkov@ukr.net

Мікроструктура та теплофізичні властивості полімерних нанокомпозитів на основі полімолочної кислоти та вуглецевих нанотрубок

Використовуючи методи оптичної мікроскопії та диференціальної сканувальної калориметрії було досліджено мікроструктуру та теплофізичні властивості полімерних нанокомпозитних систем на основі полімолочної кислоти та вуглецевих нанотрубок. З даних оптичної мікроскопії було виявлено, що при вмісті 0,5 % нанотрубок у системі спостерігається перколяційний перехід, при якому кластери з нанотрубок пронизують весь об'єм матеріалу. На основі калориметричних досліджень показано, що температури плавлення, холодної кристалізації та склування, а також ступінь кристалічності стрибок теплоємності при склуванні набувають мінімальних значень при вмісті наповнювача рівному 0,5 %. Саме поверхні нанотрубок має вирішальний вплив на теплофізичні характеристики досліджуваних нанокомпозитів. Максимально розвинена поверхня наповнювача, яка має місце при формуванні перколяційного кластера, утруднює процеси руху макромолекул та перешкоджає формуванню ними кристалічних структур.

Ключові слова: вуглецеві нанотрубки, полімерні нанокомпозити, фрактальні структури, теплофізичні властивості, ступінь кристалічності.

Полімерні нанокомпозити, які містять вуглецеві нанотрубки (ВНТ), мають широкі перспективи застосування в багатьох галузях науки та техніки завдяки своїм винятковим властивостям, таким як легкість, висока питома міцність, високе співвідношення сторін і висока питома жорсткість [1]. Введення ВНТ до складу полімерних систем дозволяє створювати матеріали із унікальними фізико-механічними властивостями. Поліпшення властивостей відбувається завдяки формуванню всередині матеріалу структурної сітки з нанопоповнювача, яка пронизує весь його об'єм.

Науковці, які працюють в області створення полімерних композитів працюють з різними полімерними матеріалами, починаючи від термопластів і закінчуючи еластомерами, використовуючи як природні, так і синтетичні полімерні матриці [2, 3]. Протягом останніх десятиліть підвищення екологічної обізнаності та посилення ресурсної кризи спонукали дослідників до розробки полімерів, які біологічно розкладаються, отриманих із відновлюваних ресурсів, на відміну від полімерів на основі нафти [4]. Серед цих полімерів на біологічній основі полімолочна кислота (полілактид) (ПМК) вважається одним із найбільш перспективних кандидатів через задовільну механічну міцність, здатність до біологічного розкладання та легку обробку. В основному області застосування ПМК обмежуються упаковками, філаментами для 3D друку тощо [5]. Щоб розширити сферу застосування ПМК, характеристики (наприклад, міцність, термостійкість) необхідно покращити. З іншого боку, розробка функціональних ком-

позитів на основі ПМК також надає більше можливостей для застосування ПМК.

Постановка задачі. Одним із найпоширеніших методів модифікації ПМК є введення в матрицю вуглецевих нанотрубок, які можуть реалізувати покращення характеристик і водночас надати композитам певні функції. Так, авторами праці [6] було охарактеризовано механічні властивості матеріалів на основі ПМК та ВНТ шляхом їх дослідження на розтяг. Введення ВНТ до складу полімерної матриці у кількості 5 % привело до зростання модуля Юнга на 30%. Однак, автори відмітили, що введення ВНТ приводить також до зниження міцності на розрив і загальної в'язкості отриманих матеріалів. Окрім механічних властивостей були проведені дослідження мікроструктури систем ПМК-ВНТ. У результаті досліджень процесів кристалізації встановлено, що ВНТ виступають в ролі зародкоутворюючих агентів і прискорюють нуклеацію при невеликому їх наповненні. У той же час спостерігається пригнічення росту сферолітів через рівномірний розподіл частинок наповнювача та їх гарну сумісність з матрицею [7]. Дослідження систем ПМК-ВНТ мають практичне застосування. Так, Бортолі та ін. виготовляли філаменти на основі ПМК-ВНТ та встановили, що при введенні 1 % ВНТ, як термічні, так і механічні властивості нанокompозитів, надрукованих на 3D-принтері, значно покращилися [8]. Також було відзначено, що використання цих нанокompозитів може бути перспективним для виробництва деталей за допомогою 3D друку.

Загалом гібридні матеріали на основі вуглецевих нанотрубок і полімолочної кислоти продемонстрували покращені властивості та потенційні можливості застосування в багатьох галузях. Однак ВНТ зазвичай агломерують через силу Ван-дер-Ваальса [9]; їх надзвичайно важко диспергувати та вирівнювати в полімерній матриці, що призводить до багатьох дефектних ділянок у композитах і обмежує ефективність ВНТ. Незважаючи на те, що було досліджено багато методів для покращення продуктивності нанотрубок у полімерних матрицях, не існує універсального методу. Таким чином, однією з важливих проблем при розробці високоефективних нанокompозитів на основі ПМК та ВНТ є підвищення рівня розподілу наповнювача у матриці та вивчення їх властивостей.

Тому метою даної роботи було вивчення впливу вуглецевих нанотрубок на мікроструктурні та теплофізичні характеристики полімерних нанокompозитів на основі полімолочної кислоти, приготованих поєднанням методів розчинення та ультразвукового диспергування.

Експериментальна частина. Полімолочна кислота (ПМК), виробництва компанії DevilDesign (Польща), була обрана полімерною матрицею. При $T = 20$ °С ПМК є твердою речовиною з густиною $\rho = 1250$ кг/м³. Перед використанням полімер зневоднювали нагріванням протягом чотирьох годин при 80 С.

Багатошарові ВНТ виробництва ВАТ «Спецмаш» (Україна) виготовлені з етилену методом хімічного осадження парів. Вміст мінеральних домішок складав не більше 0.1%. На рис. 1 приведені мікрофотографії вуглецевих нанотрубок, які були використані у роботі, отримані за допомогою просвічуючого елек-

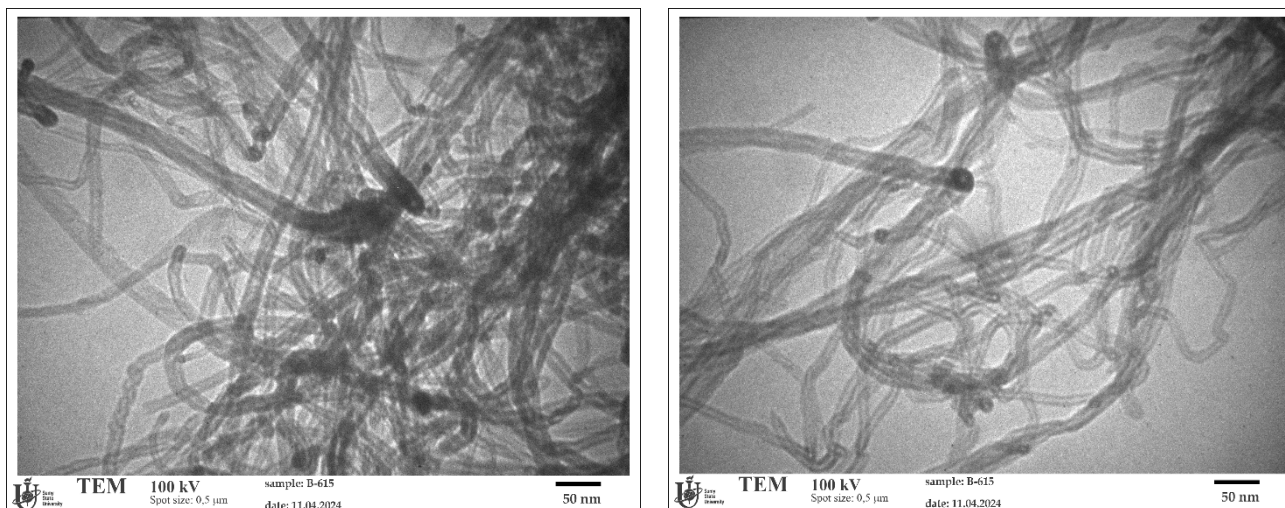


Рис. 1. Фотографії вуглецевих нанотрубок.

тронного мікроскопа. За даними виробника, питома поверхня – $190 \text{ м}^2/\text{г}$, зовнішній діаметр – 15 нм , довжина $(5 \div 10) \text{ мкм}$, аспектне відношення $L/d \approx 250 \pm 170$, а густина ВНТ становить $\rho = 2045 \text{ кг}/\text{м}^3$.

Для приготування матеріалів для дослідження полімер розчиняли у суміші розчинників диметилсульфоксиду та диметилацетаміду (1:1). При цьому отримували 10 % полімерний розчин. Нанокompозити готували методом ультразвукового змішування у розчині полімеру за допомогою ультразвукового диспергатора УЗД А-650 (Україна). Диспергація тривала неперервно протягом 5 хв на частоті 22 кГц, потужність ультразвуку становила 300 Вт. Вміст ВНТ варіювали у межах $(0.1 \div 1.5) \text{ мас. \%}$. (далі %). Після ультразвукової обробки отриману суміш виливали на скляну поверхню та сушили до повного видалення розчинників при температурі $80\text{-}100 \text{ }^\circ\text{C}$.

Мікрознімки систем полімер-ВНТ „на провіт” були отримані з використанням оптичного мікроскопа Sigeta, обладнаного цифровим відео окуляром DMC-800 і системою обробки зображення. Досліджувані зразки поміщали у скляну комірку, товщиною 80 мкм. Фрактальність композитів характеризували шляхом аналізу бінарних (чорно-білих) двовимірних зображень за допомогою програми ImageJ v1.41.

Теплофізичні дослідження проводили в сухій атмосфері азоту в інтервалі температур від 30°C до $180 \text{ }^\circ\text{C}$ при швидкості нагрівання $5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{хв}$ методом диференціальної сканувальної калориметрії (ДСК) з використанням калориметра DSC-60 Plus (Shimadzu).

Результати та обговорення. Для вивчення впливу вуглецевих нанотрубок на формування та кінцеві властивості полімерних нанокompозитів на основі полімолочної кислоти проводили дослідження мікроструктурних особливостей та теплофізичних характеристик.

Особливості мікроструктури систем ПМК-ВНТ. У полімерних нанокompозитах, які містять ВНТ, зі збільшенням вмісту наповнювача, взаємодія між індивідуальними нанотрубками стає сильнішою за взаємодію полімер-ВНТ. У результаті цього, у таких системах, при деякій пороговій концентрації ВНТ

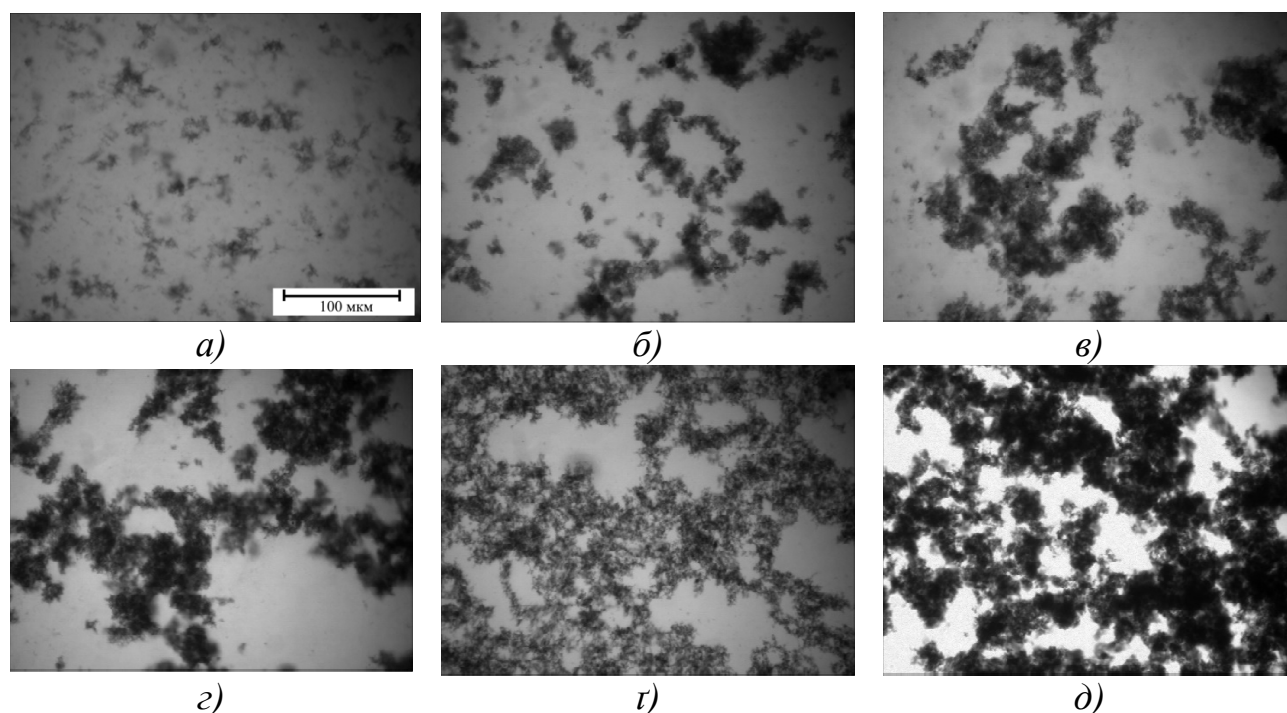


Рис. 2. Мікрофотографії системи на основі ПМК та ВНТ при збільшенні $\times 100$.
Вміст нанотрубок: а) 0.1 %; б) 0.25 %; в) 0.5 %; г) 0.75 %; г) 1.0 %; д) 1.5 %.

спостерігається структурний перколяційний перехід. При цьому ВНТ, або їх агрегати, утворюють сітку, яка пронизує весь об'єм досліджуваного матеріалу. На рис. 2. приведені мікроскопічні зображення нанокомпозитів на основі ПМК з різними концентраціями ВНТ у діапазоні від 0.1 % до 1.5 %. З рис. 2 видно, що при вмісті ВНТ до порогу перколяції ($C_{ВНТ} = 0.1-0.25$ %), нанотрубки утворюють поодинокі кластери, які не з'єднуються між собою. При концентраціях поблизу порогу перколяції ($C_{ВНТ}^c \approx 0.5$ %), ВНТ починають формувати великі агломерати. При досягненні перколяційної концентрації, утворюється неперервний перколяційний кластер. При концентраціях більших за $C_{ВНТ}^c$ ($C_{ВНТ} = 0.75-1.5$ %), кластери ВНТ починають рости, утворюючи все більше неперервних провідних каналів (перколяційну сітку). Таке низьке значення порогу перколяції є типовим для систем полімер-ВНТ та пояснюється екстремально високим аспектним відношенням, $r = l/d$ ($r \approx 100-1000$) [10].

Однією із кластичних характеристик структурування наночастинок у полімерній матриці є фрактальна розмірність, яка описує фрактальні структури на основі кількісної оцінки їх складності. Із мікроскопічних знімків можна оцінити фрактальну розмірність d_f , яка, по суті, відображає морфологію кластерів із ВНТ у двовимірній проекції. Фрактальна розмірність d_f була розрахована шляхом підрахунку числа комірок, необхідних для покриття периметру агрегатів N від розміру комірки L [11]:

$$N \propto L^{d_f} . \quad (1)$$

Для оцінки фрактальної розмірності всі зображення переводили у бінарний (чорно-білий) формат. Залежність фрактальної розмірності від вмісту ВНТ у системі приведено на рис. 3. З рис. 3 видно, що зі збільшенням ВНТ у системі

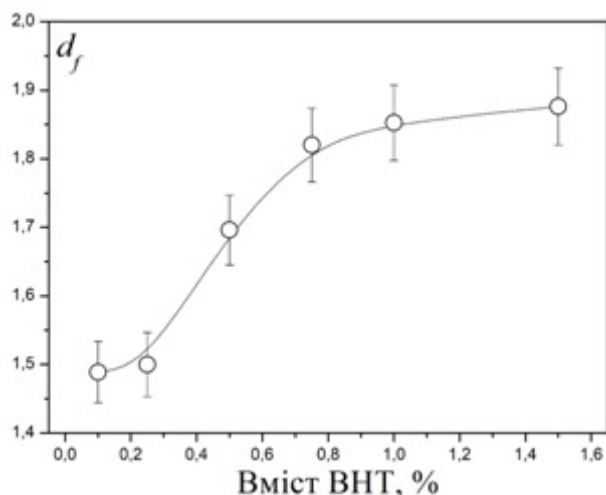


Рис. 3. Залежність фрактальної розмірності від вмісту ВНТ для систем на основі ПМК .

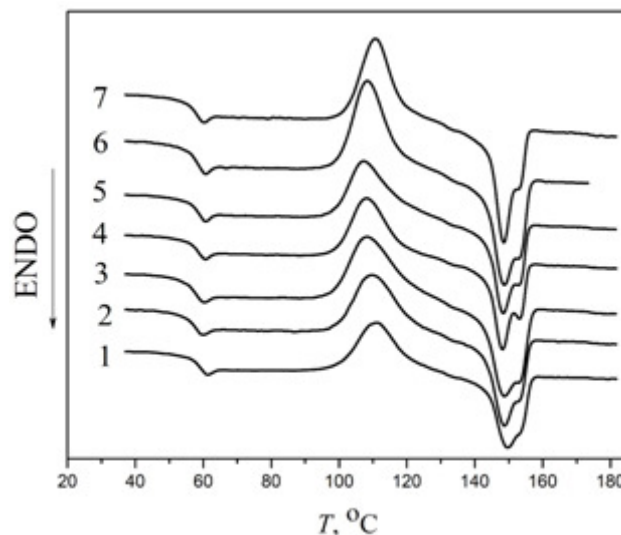


Рис. 4. Криві диференціально сканувальної калориметрії для полімерних нанокомпозитів на основі ПМК та ВНТ. Вміст наповнювача: 1 – 0%; 2 – 0.1%; 3 – 0.25%; 4 – 0.5%; 5 – 0.75%; 6 – 1%; 7 – 1.5%.

відбувається немонотонне зростання d_f . Така схожа поведінка також спостерігалася для різного типу систем, наповнених нанотрубками, наприклад, ПЕГ-1000-ВНТ [12] та гліцерин-ВНТ [13]. Значення d_f лежить у межах від 1 (випадок лінійних агрегатів) та 2 (випадок щільних агрегатів). Для переходу до фрактальної розмірності тривимірних агрегатів можна скористатися наступною формулою [11]:

$$d_f^3 = d_f^2 + 1, \quad (2)$$

де d_f^3 – фрактальна розмірність тривимірних агрегатів, d_f^2 – фрактальна розмірність двовимірних агрегатів.

З рис. 3, видно що найбільш інтенсивне зростання фрактальної розмірності спостерігається в області порогу перколяції для системи ПМК-ВНТ. При цій концентрації утворюється перколяційний кластер, який, при збільшенні кількості ВНТ у системі, ущільнюється, при цьому значення d_f зростає до 1,88. При цьому поверхня агрегатів із ВНТ змінюється із гладкої до звивистої та шорсткої, що добре корелює із результатами оптичної мікроскопії, приведених на рис. 2.

Теплофізичні характеристики системи ПМК-ВНТ. Введення нанорозмірного наповнювача полімерну матрицю значно впливає на її функціональні характеристики, зокрема на теплофізичні властивості. На рис. 4 представлені дані диференціальної сканувальної калориметрії для полімерних нанокомпозитів на основі ПМКу температурному інтервалі від 30 до 180°C.

Для всіх нанокомпозитів на кривих ДСК спостерігається три температурних переходи: склування, холодна кристалізація та плавлення. Процес розсклування

Таблиця 1.

Теплофізичні характеристики наноккомпозитів на основі ПМК та ВНТ.

Вміст ВНТ	$T_g, ^\circ\text{C}$	$\Delta C_p, \text{Дж/г}\cdot^\circ\text{C}$	$\Delta H_g, \text{Дж/г}$	$T_{cc}, ^\circ\text{C}$	$\Delta H_{cc}, \text{Дж/г}$	$T_m, ^\circ\text{C}$	$\Delta H_m, \text{Дж/г}$	$\chi, \%$
0	57.58	0.50	0.49	110.9	23.9	149.6	22.3	25.6
0.1	56.5	0.48	0.39	109.7	20.6	148.7	21.4	24.0
0.25	56.1	0.46	0.54	108.2	24.1	148.7	22.0	23.6
0.5	57.4	0.45	0.43	108.1	22.6	148.1	22.6	23.2
0.75	57.3	0.48	0.60	107.2	22.3	148.4	21.4	23.0
1.0	57.0	0.51	0.41	108.3	23.5	148.7	20.7	24.4
1.5	56.5	0.54	0.66	110.6	24.1	148.9	22.5	24.1

відбувається в температурному інтервалі 55 – 60°C. Інтенсивні екзотермічні максимуми в області температур від 100 до 125°C вказують на утворення кристалічної фази ПМК після розкльовання (холодна кристалізація). Також на рис. 4 в інтервалі температур від 140 до 160 °C проявляються ендотермічні максимуми, які вказують на плавлення кристалів ПМК. Значення основних теплофізичних характеристик, що були визначені за допомогою методу ДСК, наведені у табл. 1.

Різний вміст наповнювача значно впливає на характеристики температурних переходів наноккомпозитних систем. На рис. 5 приведено залежність температури склування від вмісту ВНТ у системі на основі ПМК.

З рис. 5 видно, що температура склування змінюється зі збільшенням вмісту нанотрубок у системі та проявляє екстремальну поведінку. Вона поступово знижується, досягаючи мінімуму при вмісті 0.5 % ВНТ у системі, після чого поступово зростає. Нелінійною також є поведінка стрибка теплоємності при склуванні. Це параметр різко спадає до наповнення 0.5 %, а потім зростає. Отже,

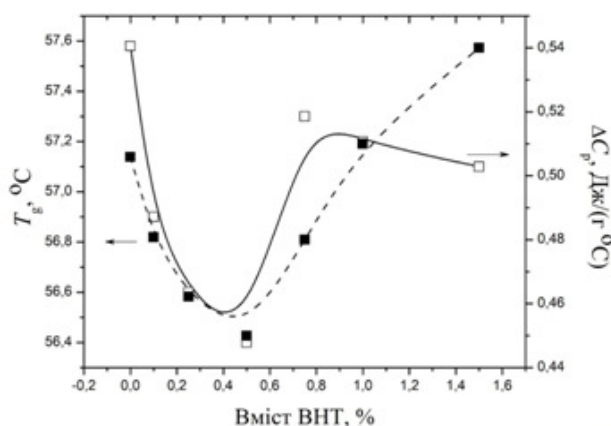


Рис. 5. Залежності температури склування та стрибка теплоємності при склуванні від вмісту ВНТ для наноккомпозитів на основі ПМК

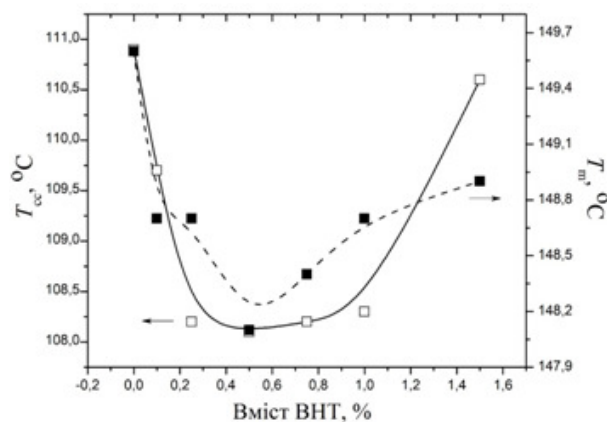


Рис. 6. Залежності температур холодної кристалізації та плавлення від вмісту ВНТ для наноккомпозитів на основі ПМК.

зі збільшенням вмісту ВНТ зростає загальна площа поверхні наповнювача у полімерному нанокompозиті, що значно впливає на кооперативний рух макромолекул ПМК. При досягненні порогу перколяції (за даними мікроскопії поріг перколяції становить 0,5 %) частинки наповнювача утворюють кластери з найбільшою поверхнею. Після зростання вмісту нанотрубок у системі утворюються агрегати, що приводить до зменшення площі поверхні наповнювача. Це приводить до зміни температури склування та стрибка теплоємності при склуванні.

На рис. 6 наведено також залежність температур холодної кристалізації та плавлення для нанокompозитів ПМК-ВНТ від вмісту наповнювача. Зміна температур фазових переходів аналогічна до зміни характеристик склування. Температури плавлення та холодної кристалізації проявляють екстремальну поведінку залежно від вмісту ВНТ. Їх мінімальне значення спостерігається в інтервалі концентрацій наповнювача від 0,25 до 0,75 %. Саме у цій області концентрацій наповнювача за даними мікроскопії утворюється перколяційний кластер та має місце структурний перехід. При невеликому вмісту наповнювача, розвинена поверхня ВНТ утруднює процеси формування кристалітів. При цьому кристаліти утворюються більш дефектними та меншого розміру на плавлення яких затрачається менше енергії. Саме тому температура плавлення знижується. При формуванні агрегатів з ВНТ (високий вміст наповнювача) площа контакту матриця-наповнювач зменшується, що приводить до формування більших кристалітів. Аналогічний ефект спостерігали автори роботи [14] для системи олігоетиленгліколь-вуглецеві нанотрубки.

Зміна характеру фрактальної агрегації нанотрубок при зміні їх вмісту у полімерній матриці значно відображається на її структурі. Такі зміни можна спостерігати за змінами площ максимумів плавлення та холодної кристалізації досліджуваних нанокompозитів. Із даних ДСК за площами максимумів можна визначити ступінь кристалічності системи за наступною формулою:

$$\chi = (\Delta H_m / \Delta H_{m,c}) * 100 \% , \quad (3)$$

де ΔH_m – експериментально отримана ентальпія плавлення, а $\Delta H_{m,c}$ – ентальпія плавлення 100% кристалічного полімеру (для ПМК $\Delta H_{m,c} = 93 \text{ Дж/г}$ [15]).

У табл. 1 приведені значення ступеня кристалічності при різному вмісті ВНТ у системі. З таблиці видно, що, аналогічно до інших теплофізичних характеристик, зі збільшенням вмісту наповнювача ступінь кристалічності починає зменшуватись і досягає мінімуму при вмісті 0,5-0,75 %. Це пояснюється максимальним розподілом нанотрубок у полімерній матриці, що приводить до подавлення кристалізації матриці ПМК. При подальшому збільшенні вмісту ВНТ, ступінь кристалічності починає зростати, що корелює з поведінкою інших досліджуваних параметрів.

Висновки. У роботі проведено дослідження мікроструктурних та теплофізичних характеристик нанокompозитів на основі ПМК та вуглецевих нанотрубок, приготованих поєднанням методів розчинення та ультразвукової диспергації. Виявлено, що вміст наповнювача впливає як на структурні так і на теплофізичні характеристики досліджуваних систем. За результатами оптичної мікроскопії було встановлено, що нанотрубки інтенсивно агрегують у полімерній мат-

риці. При цьому у досліджуваних системах спостерігається перколяційний перехід при введенні 0,5 % наповнювача. Саме тому при такому значенні вмісту ВНТ спостерігаються екстремальні значення як структурних (ступінь кристалічності) так і теплофізичних (температури холодної кристалізації, плавлення та склування) характеристик досліджуваних нанокомпозитів. При невисокому вмісту наповнювача (до порогу перколяції) площа його поверхні, яка здатна взаємодіяти із макромолекулами ПМК є великою. Розвинена поверхня нанонаповнювача блокує процеси вільного руху макромолекул та створює перешкоди для їх укладання у кристалічні структури. Завдяки цьому процесу ступінь кристалічності досліджуваних нанокомпозитів значно знижується.

Отже, у роботі показано кореляцію між перколяційними процесами, які відбуваються при формуванні агрегатів із ВНТ та теплофізичними характеристиками полімерної матриці ПМК.

Література:

1. *Zheng H., Zhang W., Li B., et al.* Recent advances of interphases in carbon fiber-reinforced polymer composites: a review // *Compos. B Eng.* –2022. –Vol.233. –P. 109639.
2. *Arumugam S., Ju Y.* Carbon nanotubes reinforced with natural/synthetic polymers to mimic the extracellular matrices of bone – a review// *Mater. Today Chem.* – 2021. –Vol.20. – P. 100420.
3. *Farah S., Anderson D.G., Langer R.* Physical and mechanical properties of PLA, and their functions in widespread applications – a comprehensive review // *Adv. Drug Deliv. Rev.* – 2016. –Vol.107. –P. 367-392.
4. *Reddy M.M., Vivekanandhan S., Misra M., Bhatia S.K., Mohanty A.K.* Biobased plastics and bionanocomposites: Current status and future opportunities // *Prog Polym Sci.* –2013. –Vol.38(10). – P. 1653-1689.
5. *Yu B., Meng L., Fu S., Zhao Z., Liu Y., Wang K.* Morphology and internal structure control over PLA microspheres by compounding PLLA and PDLA and effects on drug release behavior// *Colloids Surf B.* – 2018. –Vol.172. –P. 105-112.
6. *Patanwala H.S., Hong D., Vora S.R., Bognet B., Ma A.W.K.* The Microstructure and Mechanical Properties of 3D Printed Carbon Nanotube-Polylactic Acid Composites // *Polymer Composites.* –2018. –Vol. 39, Is. S2. – P. E1060-E1071.
7. *Zhang, Q., Zhang, S.J.* Electrical Conductivity and Crystallization of Polylactic Acid Nanocomposites Containing Surfactant Modified Carbon Nanotubes // *Journal of Materials Science and Chemical Engineering.* –2022. –Vol.10. – P. 30-43.
8. *DeBortoli L.S., DeFarias R., Mezalira D.Z., Schabbach L.M., Fredel M.C.* Functionalized carbon nanotubes for 3D-printed PLA-nanocomposites: Effects on thermal and mechanical properties// *Materials Today Communications.* –2022. – Vol.31. – P. 103402.
9. *Kumar S.* Investigating effect of CNT agglomeration in CNT/polymer nanocomposite using multiscale finite element method// *Mechanics of Materials.* –2023. – Vol. 183. – P. 104706.

10. *Lisunova M.O., Mamunya Ye.P., Lebovka N.I., Melezhyk A.V.* Percolation behaviour of ultrahigh molecular weight polyethylene/multi-walled carbon nanotubes composites // *Eur. Polym. J.* –2007. –Vol. 43, Is. 3. – P.43949–43958.
11. *Feder J.* *Fractals.* Springer Science & Business Media. – 2013. – P. 284.
12. *Lebovka N.I., Lysenkov E.A., Goncharuk A.I. et al.* Phase behaviour, microstructure, and percolation of poly(ethylene glycol) filled by multiwalled carbon nanotubes and organophilic montmorillonite // *J. Compos. Mater.* – 2011. –Vol. 45, No. 24. – P. 2555-2566.
13. *Melnyk I.A., Bulavin L.A., Hrapatyi S.V. et al.* Microstructure and physical properties of glycerol doped by oxidized multiwalled carbon nanotubes // *Хімія, фізика та технологія поверхні.* – 2015. – Т. 6. № 1. – С. 20-31.
14. *Лисенков Е.А., Гомза Ю.П., Давиденко В.В., Кленко В.В.* Структура та теплофізичні властивості систем на основі олігоетиленгліколю та анізотричних нанонаповнювачів // *Полімерний журнал.* – 2010. – Т. 32, №2. – С. 99-104.
15. *Barrau S., Vanmansart C., Moreau M., et al.* Crystallization Behavior of Carbon Nanotube–Polylactide Nanocomposites // *Macromolecules.* – 2011. –Vol. 44, № 16. –P. 6496-6502.

E.A. Lysenkov

Microstructure and thermophysical properties of polymer nanocomposites based on polylactic acid and carbon nanotubes

SUMMARY

Using the methods of optical microscopy and differential scanning calorimetry, the microstructure and thermophysical properties of polymer nanocomposite systems based on polylactic acid and carbon nanotubes were investigated. From the data of optical microscopy, it was found that at a content of 0.5% of nanotubes in the system, a percolation transition is observed, in which clusters of nanotubes permeate the entire volume of the material. On the basis of calorimetric studies, it is shown that the temperatures of melting, cold crystallization and glass transition, as well as the degree of crystallinity and heat capacity jump during glass transition acquire minimum values with a filler content equal to 0.5%. It is the surface of the nanotubes that has a decisive influence on the thermophysical characteristics of the studied nanocomposites. The maximally developed surface of the filler, which occurs during the formation of a percolation cluster, complicates the processes of movement of macromolecules and prevents their formation of crystal structures.

Keywords: carbon nanotubes, polymer nanocomposites, fractal structures, thermophysical properties, crystallinity.