

УДК 678:678.746.536

## Дослідження P-V-T властивостей нанокompatитів на основі ПА-БКНТ

В.В. Корсканов, І.Л. Карпова, А.А. Усенко

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України  
48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна

*Методами високobarичної дилатометрії та диференційної скануючої калориметрії вивчено вплив БКНТ на структуру ПА у нанокompatитах ПА-БКНТ. Виявлено, що температури склування та плавлення НК нижчі ніж ПА, а модуль пружності розплаву НК значно вищий. На нашу думку, формування НК з розплаву відбувається за механізмом росту кристалітів ПА, що супроводжується витісненням частинок БКНТ у аморфну складову полімерної матриці.*

**Ключові слова:** теплофізичні властивості, модуль пружності, кристаліти.

Завдяки стійкості до нафтопродуктів поліаміди (ПА) широко використовуються у промисловості, зокрема для виготовлення паливопроводів у хімічній та автомобільній галузях [1]. Для надання термостійких властивостей часто використовують їх модифікацію інертними нанонаповнювачами (скловолокно, вуглець, аеросил тощо) [2]. Для захисту від дії статичної електрики проводять модифікацію ПА електропровідними багатшаровими карбонатрубками (БКНТ) [3].

Метою цієї роботи було дослідити термопластичні властивості нанокompatитів (НК) на основі ПА та БКНТ за підвищених тиску та температури для визначення механізму формування НК на їх основі.

НК на основі ПА отримували з розчину ПА у мурашиній кислоті (концентрація розчину 20 % мас.) за температури 373 К. Для приготування розчину зразків

НК окремо розчиняли розраховану кількість нанокompatиту НК із вмістом БКНТ 20 % мас. у невеликій кількості мурашиної кислоти. Отриману суміш додавали до розчину чистого ПА і перемішували за допомогою магнітної мішалки за температури кипіння мурашиної кислоти протягом 48 год. (концентрація розчину 15 % мас.). Отриманий розчин обробляли ультразвуком протягом 60 хв. (частота 44 КГц). Зразки НК формували на тефлоновій підкладці, сушили спочатку за кімнатної температури протягом 24 год., потім підвищували температуру до 403 К і висушували до постійної маси. Далі для проведення досліджень зразки формували під дією підвищеного тиску за температури 493 К.

Процес приготування НК схематично наведено на рис. 1.

Таким чином були отримані НК із вмістом БКНТ

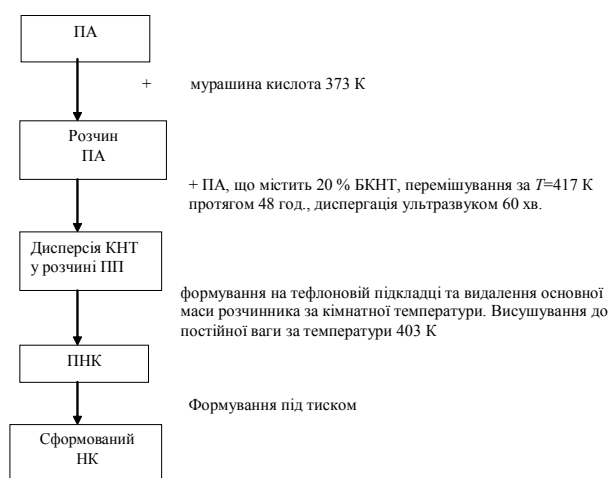


Рис. 1. Схема отримання НК на основі ПА та БКНТ

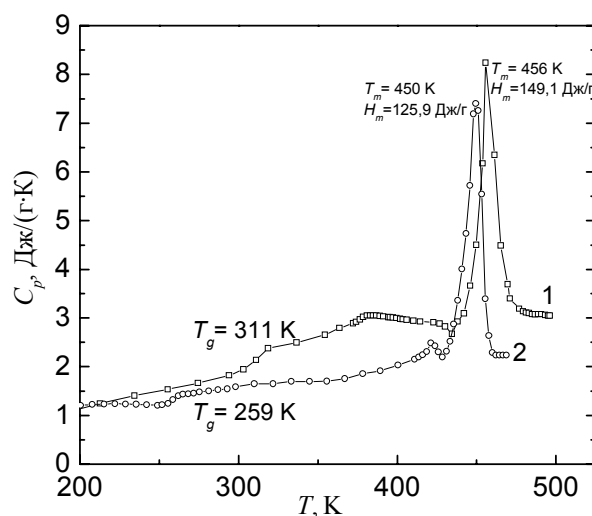


Рис. 2. Термограми ДСК досліджених зразків: 1 – ПА, 2 – ПА+20%БКНТ

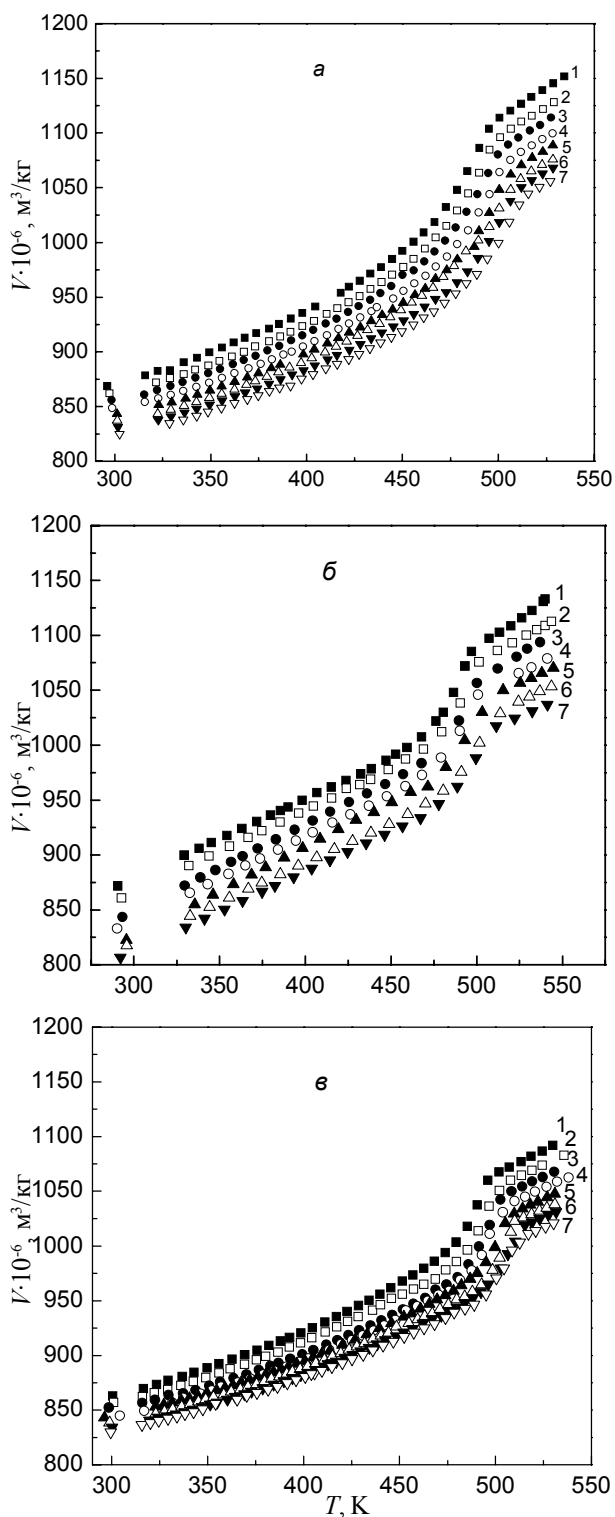


Рис. 3. Температурна залежність питомого об'єму зразків: вихідного ПА (а); ПА+0,1%БКНТ (б) і ПА+20%БКНТ (в) за значення зовнішнього тиску: 26,4 (1); 35,8 (2); 45,9 (3); 55,3 (4); 65,4 (5); 74,9 (6) і 84,0 МПа (7)

0,1 і 20,0 % мас. (ПА+0,1%БКНТ і ПА+20%БКНТ).

Термограми ДСК було отримано в температурному інтервалі 193–503 К за швидкості нагрівання 5 К/хв. за

допомогою калориметра Q2000.

P-V-T властивості ПА та наноккомпозитів із вмістом БКНТ 0,1 і 20,0 % мас. у температурному інтервалі 293–533 К досліджено за допомогою високотемпературного термоеластометра [2]. Значення зовнішнього тиску визначали з відносною похибкою 1 % (калібрацію було проведено за допомогою еталонного динамометра ДОСМ-3), температуру вимірювали з точністю  $\pm 0,5$  К, питомий об'єм – з відносною похибкою 0,2 %.

На термограмах вихідного ПА (рис. 2) чітко вирізняється ендотермічний пік плавлення за  $T_m = 456$  К з ентальпією плавлення ( $H_m$ ), рівною 149,1 Дж/г, а також незначний стрибок теплоємності ( $\Delta C_p = 0,216$  Дж/(г·К)) при склуванні аморфної складової за температури склування ( $T_g$ ), рівної 311 К. Для зразка ПА+0,1%БКНТ загальний вигляд термограм не змінюється (на рис. 2 не наводиться). А параметри процесів склування і плавлення лежать у межах експериментальної похибки ( $T_m = 455$  К,  $H_m = 148,8$  Дж/г,  $T_g = 311$  К, ( $\Delta C_p = 0,216$  Дж/(г·К)). У той же час на термограмах зразка ПА+20%БКНТ спостерігається незначний зсув температури плавлення у бік нижчих температур (до  $T_m = 450$  К) з одночасним зменшенням  $H_m$  (до 125,9 Дж/г). При цьому відбувається значне зниження  $T_g$  до 259 К та  $\Delta C_p$  при склуванні до 0,171 Дж/(г·К), що дуже близьке до значення  $\Delta C_p$ , що перераховане на вміст ПА в НК (0,172 Дж/(г·К)).

Таким чином наявність БКНТ при формуванні структури НК впливає на кристалічну структуру ПА і супроводжується пластифікацією аморфної складової ПА.

На рис. 3 наведені експериментальні P-V-T дані для ПА та ПА+20% БКНТ, які отримані шляхом покрокового нагрівання від кімнатної температури до 533 К за різних ізобар.

З наведених графіків визначили зсув температури плавлення у бік вищих значень при підвищенні тиску ( $dT_m/dP = 0,22$  К/МПа для ПА та ПА+0,1%БКНТ і 0,23 К/МПа для зразка ПА+20%БКНТ). Ці результати добре узгоджуються з літературними даними [3, 4].

Об'ємне термічне розширення ( $dV/dT$ )<sub>p</sub> при кожній з ізобар визначали шляхом розрахунку кута нахилу наведених графіків за температур, вищих за температуру плавлення. Значення питомого об'єму за нормального тиску у розплаві ( $V_0$ ) і стискуваність ( $k$ ), рівну  $0,0894/B_T$  при кожній ізотермі у розплаві розраховували за рівнянням Тейта:

$$1 - V_{PT} / V_0 = 0,0894 \ln(1 + P/B_T),$$

де:  $V_{PT}$  – питомий об'єм зразка за заданої температури  $T$  і тиску  $P$ .

Значення  $V_0$  у розплаві при кожній ізотермі і за нормальному тиску в стані рівноважного розплаву визначали шляхом мінімізації відхилення параметра  $B_T$  у рівнянні Тейта за всіма експериментальними точками

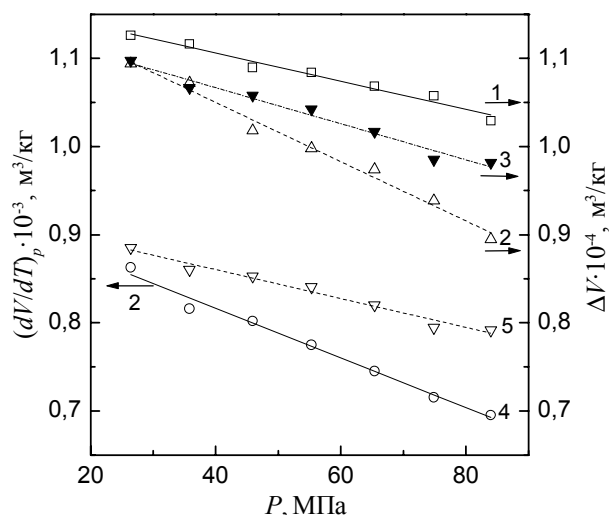


Рис. 4. Барична залежність теплофізичних параметрів. Величини контракції об'єму при плавленні: 1 – ПА; 2 – ПА+20%БКНТ; 3 – значення контракції об'єму при плавленні, наведені до вмісту ПА; об'ємне термічне розширення зразків: 4 – ПА; 5 – ПА+20%БКНТ

і кожною ізотермою.

При підвищенні зовнішнього тиску об'ємне розширення та величина контракції об'єму при плавленні розплаву досліджених зразків закономірно зменшується (рис. 3).

Але їх більші значення у перерахунку на чисту полімерну матрицю (темні трикутники на рис. 4) свідчать про наявність ефекту нуклеації частинками КНТ кристалізації полімерної матриці ПА [4].

Разом з цим швидкість зниження значення об'ємного розширення з підвищенням тиску приблизно однакова для чистого ПА, ПА+0,1%БКНТ і ПА+20%БКНТ. При цьому зменшення величини контракції ( $\Delta V$ ) при плавленні з підвищенням тиску у зразках ПА та ПА+0,1%БКНТ удвічі більше ніж у зразку ПА+20%БКНТ ( $d\Delta V/dP = 3,36 \cdot 10^{-6}$  і  $1,64 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/(\text{кг} \cdot \text{МПа})$  відповідно) (рис. 4).

За абсолютними значеннями стискуваність чистого ПА майже удвічі (у 1,8 раза) вища, ніж у композиції ПА+20%БКНТ (рис. 5). Цей результат добре узгоджується з літературними даними [6]. При цьому залежність як  $V_0$  так і  $k$  від температури приблизно однакова для всіх зразків.

Температурні залежності питомого об'єму та стискуваності, отриманих за розрахунками за рівнянням Тейта наведені на рис. 5.

З цих даних можна зробити висновок про те, що значення питомого об'єму природно зменшується зі збільшенням вмісту нанонаповнювача. Стискуваність НК з масовим вмістом наповнювача 0,1 %

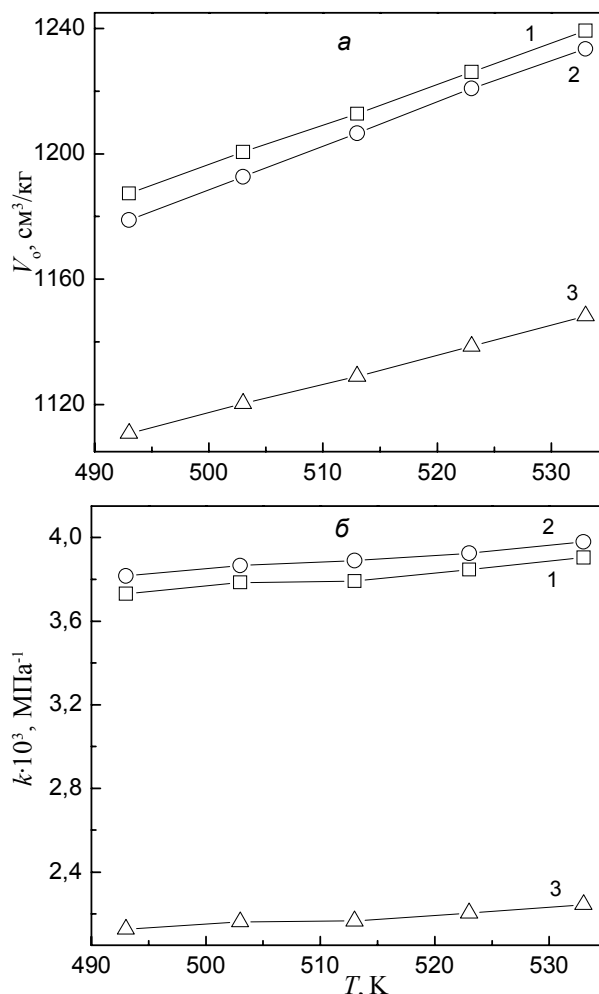


Рис. 5. Температурні залежності: питомого об'єму розплавів НК на основі ПА (а); стискуваності (б). Вихідний ПА (1); ПА+0,1%БКНТ (2) та ПА+20%БКНТ (3)

дещо перевищує стискуваність полімерної матриці. Але для зразка ПА+20%БКНТ вона удвічі менша.

Таким чином, методами високobarичної дилатометрії та диференційної скануючої калориметрії виявлено, що температури склування та плавлення НК нижчі, ніж ПА, а модуль пружності розплаву НК значно вищий. Це може бути спричинене ефектами гальмування наночастинками БКНТ процесів кристалізації ПА, з одного боку, та пластифікації аморфної складової ПА, з іншого.

На нашу думку, формування НК з розплаву проходить по механізму росту кристалітів ПА, що супроводжується витісненням частинок БКНТ у аморфну складову полімерної матриці. Це дає можливість отримати високоармовані матеріали, що вдало поєднують корисні функціональні властивості ПА та БКНТ.

## Література

1. Флойд Д.Е. Полиамиды / Пер. с англ. - М., 1960. – 320 с.
2. Suna L., Yanga J.T., Lina G.Y. and Zhong M.Q. // Materials letters. – 2007. – **61**, № 18. – P. 3963-3966.
3. Chen G.X., Kim H.S., Park B. H., Yoon J.S. // Polymer. – 2006. – Vol. 47. – P. 4760–4767.
4. Корсканов В.В., Усенко А.А., Шморгул А.В. // Промышленная теплотехника. – 2008. – **30**, № 4. – С. 93-97.
5. Gogolewski S., Pennings A.J. // Polymer. – 1975. – **16**, № 9. – P. 673-679
6. Gogolewski S., Pennings A. J. // Polymer. – 1977. – **18**, № 7. – P. 654-659.
7. Calventus Y., Montserrat S., Hutchinson J.M. // Polymer. – 2001. – V. 42. – P. 7081-7093.
8. Корсканов В.В., Привалко В.П., Тимов Г.В., Рехтета М.А., Гетманцев В.С. // Полімер. журн.– 2006.– **28**, № 1.– С. 21-24.

Надійшла до редакції 26 вересня 2012 р.

## Исследование P-V-T свойств нанокompозитов на основе ПА/БКНТ

В.В. Корсканов, І.Л. Карпова, **А.А. Усенко**

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины  
48, Харьковское шоссе, Киев, 02160, Украина

*Методами високобарическої дилатометрії та дифференціальної скануючої калориметрії вивчено вплив МКНТ на структуру ПА в нанокompозитах ПА/МКНТ. Обнаружено, що температури стеклования и плавления НК ниже чем ПА, а модуль упругости расплава НК значительно выше. По нашему мнению, формирование НК из расплава проходит по механизму роста кристаллитов ПА, который сопровождается вытеснением частиц БКНТ в аморфную составляющую полимерной матрицы.*

**Ключевые слова:** теплофизические свойства, модуль упругости, кристаллиты.

## Research of the P-V-T properties of the nanocomposites based on PA/ MWCNTs

V.V. Korskanov, I.L.Karpova, **A.A. Usenko**

Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine  
48, Kharkivske shause, Kyiv, 02160, Ukraine

*The influence MWCNTs as a filler on the structure PA in the nanocomposites PA/ MWCNTs was investigated by two independent methods. It was obtained that glass temperature and melt point nanocomposites lower than PA and elasticity modulus is significantly higher. In our opinion, formation nanocomposites passes through the mechanism of growth of the crystallites PA, accompanied by displacement of the particles of MWCNTs to the amorphous component of the polymer matrix.*

**Keywords:** thermophysical properties, modulus of elasticity, crystallites.