

УДК 539.2:537.31

## Кінетика неізотермічної кристалізації систем на основі поліетиленоксиду та вуглецевих нанотрубок

Е.А. Лисенков<sup>1</sup>, В.В. Клепко<sup>2</sup>, В.М. Голованець<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Миколаївський національний університет ім. В.О. Сухомлинського  
24, вул. Нікольська, Миколаїв, 54030, Україна

<sup>2</sup>Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України  
48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна

*Використовуючи метод диференціальної сканувальної калориметрії досліджено кінетику неізотермічної кристалізації систем на основі поліетиленоксиду та вуглецевих нанотрубок. Виявлено, що нанотрубки значно впливають на основні параметри кристалізації полімеру, що пов'язано з перколяційною поведінкою таких систем. Показано, що при досягненні системою порогу перколяції (0,5 % наповнювача), показник Аврамі, фрактальна розмірність кристалів, що ростуть, енергія активації проявляють екстремальну поведінку. Така поведінка пояснюється вирішальним впливом поверхні нанотрубок, які при досягненні порогу перколяції утворюють розгалужену структуру з максимальною поверхнею взаємодії полімер–нанотрубки.*

**Ключові слова:** кінетика кристалізації, нанокомпозити, перколяційна поведінка, вуглецеві нанотрубки, енергія активації.

### Вступ.

Протягом останнього десятиліття полімерні нанокомпозити, наповнені вуглецевими нанотрубками (ВНТ), привертають все більшу увагу науковців. Цей інтерес викликаний, здебільшого, їхніми унікальними властивостями та широкою сферою застосувань. За цей час було проведено багато досліджень, в яких різні полімерні матриці (поліметилметакрилат [1], полістирол [2], епоксидна смола [3], поліпропілен [4], поліуретани [5] тощо) наповнювали ВНТ, що дало змогу покращити їхні функціональні характеристики, наприклад, механічну міцність, тепло- та електропровідність, термостабільність тощо [1–5]. Один із важливих факторів покращення властивостей нанокомпозитів – велика питома поверхня ВНТ, що сприяє кращій взаємодії полімеру з наповнювачем. На відміну від вуглецевих і скляних волокон, використання ВНТ як наповнювача для полімерів дає змогу створювати багатофункціональні нанокомпозитні матеріали з широким спектром застосувань у виробництві.

Однак, численні дослідження показують, що механічні та теплові властивості, на відміну від електричних, для деяких систем полімер–ВНТ змінюються не так різко. Така поведінка властивостей пов'язана з характером взаємодії полімер–наповнювач і потребує більш детального вивчення. Відомо, що деякі неорганічні наповнювачі, наприклад, скляні волокна, глина, сажа тощо, які дисперговані у полімерну матрицю, зазвичай, слугують нуклеаційними агентами, тобто центрами, які прискорюють кристалізацію [6, 7].

Тому, залежність кристалізації частково-кристалічних полімерів від умов введення та характеру розподілу наповнювача при виготовленні нанокомпозитів, наповнених ВНТ, – надзвичайно важлива характеристика. Так, вплив ВНТ на кристалізацію полімеру досліджено у роботі [8] на прикладі системи полі(етилен 2,6-нафталат)–ВНТ. Показано, що ВНТ прискорює утворення зародків кристалізації і спричиняє сферичний ріст кристалітів, причому, цей ефект більш виражений за низького вмісту нанотрубок. У роботі [9] були отримані подібні ефекти для системи на основі поліетилену та одношарових ВНТ. Також була зафіксована висока нуклеаційна активність ВНТ, які сприяли зростанню швидкості кристалізації та приводили до зниження розмірності кристалітів зі сферичної на дискподібну. У роботі [10] для системи полівініловий спирт–ВНТ було показано, що введення ВНТ приводить до зростання кристалічності тільки до вмісту нанотрубок 1 %, після чого ступінь кристалічності не змінювався зі збільшенням концентрації ВНТ у системі. Проте, у роботі [11] показано, що при введенні ВНТ кристалічність поліпропілену істотно не змінювалась.

Основним завданням роботи було дослідження кінетики кристалізації нанокомпозитних систем на основі поліетиленоксиду (ПЕО) та ВНТ, які є потенційними оптичними матеріалами із сильними нелінійними оптичними властивостями [12]. Такі матеріали мають перспективу застосування для захисту

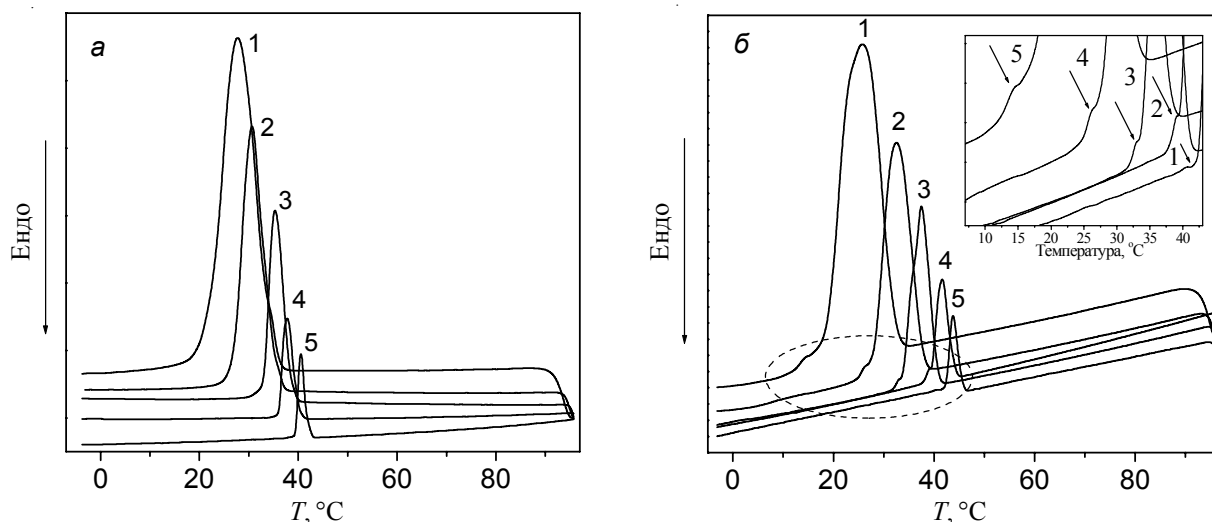


Рис. 1. Термограми ДСК для ПЕО-10000 (а) та системи на основі ПЕО, наповненої 0,5 % ВНТ (б) за швидкості охолодження: 1 (1); 2 (2); 5 (3); 10 (4) та 20 °С/хв (5)

оптичних датчиків від випромінювання високої інтенсивності, тому вивчення кінетики кристалізації дуже важливо для визначення оптично-обмежуючих властивостей нанокompatитів. Кінетика кристалізації систем ПЕО–ВНТ досліджувалась авторами робіт [13, 14], проте, через низьку щільність концентраційних рядів, деякі ефекти впливу ВНТ на процеси кристалізації, зокрема при утворенні перколяційного кластера із нанотрубок, залишаються не вивченими. Тому метою цієї роботи було вивчення впливу наповнювача на механізми кристалізації модельних систем на основі ПЕО та ВНТ у вузькому та щільному концентраційному діапазоні.

#### Експериментальна частина.

Для дослідження кінетики кристалізації нанокompatитів використовували модельні системи на основі ПЕО та ВНТ.

ПЕО  $M_w = 10000$  виробництва компанії Aldrich був вибраний полімерною матрицею. Багатошарові ВНТ виробництва ВАТ «Спецмаш» (Україна) виготовлені методом CVD за вмісту мінеральних домішок 0,1 %. Питома поверхня 190 м<sup>2</sup>/г, зовнішній діаметр 20 нм, довжина 5÷10 мкм [15].

Перед використанням ПЕО зневоднювали нагріванням у вакуумі протягом 4 год. за температури 80–100 °С і залишкового тиску 300 Па. Зразки були виготовлені методом ультразвукового змішування у розплаві за температури 80 °С за допомогою ультразвукового диспергатора УЗН 22/44. Вміст наповнювача становив 0,2÷1,0 % 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 °С вище за температуру плавлення ( $T_m \approx 64$  °С), витримували 3 хв, а потім

охолоджували у стандартному режимі ДСК до температури -10 °С за однієї із п'яти швидкостей  $v_{кр}$  (від 1 до 20 °С/хв).

#### Результати дослідження та їх обговорення.

На рис. 1. наведені екзотерми кристалізації для систем ПЕО–ВНТ. Термограми ДСК для ненаповненого ПЕО та більшості досліджуваних нанокompatитів на його основі мають унімодальний характер (рис. 1а). Такий вигляд кривих пов'язаний з об'ємною кристалізацією ПЕО. Однак, для системи на основі ПЕО, наповненої 0,5 % ВНТ, на графіках кристалізації з'являється додатковий максимум (рис. 1б). На нашу думку, цей максимум відповідає за кристалізацію полімерних макромолекул, які перебувають у безпосередньому контакті з поверхнею ВНТ, тобто утворюють міжфазний (граничний) шар.

Завдяки утворенню розгалуженої структури з ВНТ, які мають велику питому поверхню, макромолекули ПЕО, фактично, перебувають в обмеженому об'ємі. За таких умов полімерні ланцюги формують дуже дефектні кристалічні структури, для утворення або руйнування яких потрібно докласти значно менше енергії, ніж у випадку більш щільних кристалітів в об'ємі ПЕО. Саме тому ці додаткові максимуми спостерігаються за температур, нижчих за температури максимумів кристалізації ПЕО. Отже, за вмісту 0,5 % ВНТ у системі, утворюється розгалужена сітка із ВНТ, яка має максимальну поверхню і спричиняє найбільший вплив на теплофізичні параметри процесу кристалізації полімерних нанокompatитів.

Така поведінка теплофізичних властивостей пов'язана, можливо, з процесом перколяції у системі ПЕО–ВНТ, у якій за вмісту 0,5 % ВНТ утворюються неперервні перколяційні кластери, що мають дуже велику поверхню [16].

Основні характеристики кристалізації систем ПЕО–ВНТ, залежно від вмісту наповнювача і швидкості

Таблиця. Характеристики кристалізації систем ПЕО-ВНТ

$v_{кр},$ °C/хв	$T_{поч},$ °C	$T_{max},$ °C	$T_{кін},$ °C	$t_{заг},$ хв	$v_{кр},$ °C/хв	$T_{поч},$ °C	$T_{max},$ °C	$T_{кін},$ °C	$t_{заг},$ хв
0 %					0,2 %				
1	42,95	40,73	39,61	3,34	1	44,22	39,68	37,56	3,33
2	41,90	38,01	36,22	2,84	2	42,27	38,76	36,95	2,66
5	39,02	35,29	33,25	1,16	5	41,85	37,48	32,20	1,93
10	35,69	30,58	26,54	0,92	10	37,24	32,25	26,27	1,10
20	34,74	28,38	21,96	0,64	20	35,62	25,22	20,85	0,74
0,3 %					0,4 %				
1	42,05	40,73	39,16	2,89	1	45,37	43,51	42,07	3,30
2	42,13	39,68	38,01	2,02	2	42,52	38,58	37,50	2,51
5	39,65	35,29	32,64	1,40	5	40,15	34,18	32,19	1,59
10	39,00	32,25	28,36	1,10	10	38,62	32,25	27,68	1,10
20	35,52	25,77	20,43	0,75	20	35,56	25,62	20,58	0,75
0,5 %					0,65 %				
1	45,65	43,52	42,52	3,13	1	47,79	44,96	43,42	4,37
2	43,88	41,90	39,53	2,18	2	42,28	39,99	37,67	2,31
5	40,65	37,51	33,59	1,41	5	42,14	37,23	34,62	1,50
10	37,87	32,25	27,59	1,02	10	32,81	28,38	23,42	0,94
20	32,59	26,17	18,79	0,69	20	28,87	20,65	15,49	0,70
0,8 %					1,0 %				
1	44,83	44,83	40,56	4,30	1	42,55	40,73	39,62	2,93
2	41,99	41,99	37,07	2,46	2	41,53	39,07	37,00	2,27
5	39,94	39,94	31,99	1,59	5	38,44	34,62	30,74	1,54
10	37,30	37,30	27,80	0,95	10	36,13	29,62	25,01	1,12
20	32,72	32,72	19,56	0,65	20	31,27	20,73	13,88	0,87

оохолодження, наведені у таблиці. З даних таблиці, отриманих експериментальним шляхом, можна визначити загальний час процесу кристалізації для систем ПЕО-ВНТ із різним вмістом наповнювача за різних швидкостей охолодження, використовуючи формулу [17]:

$$t_{заг} = \frac{T_{поч} - T_{кін}}{v_{кр}}, \quad (1)$$

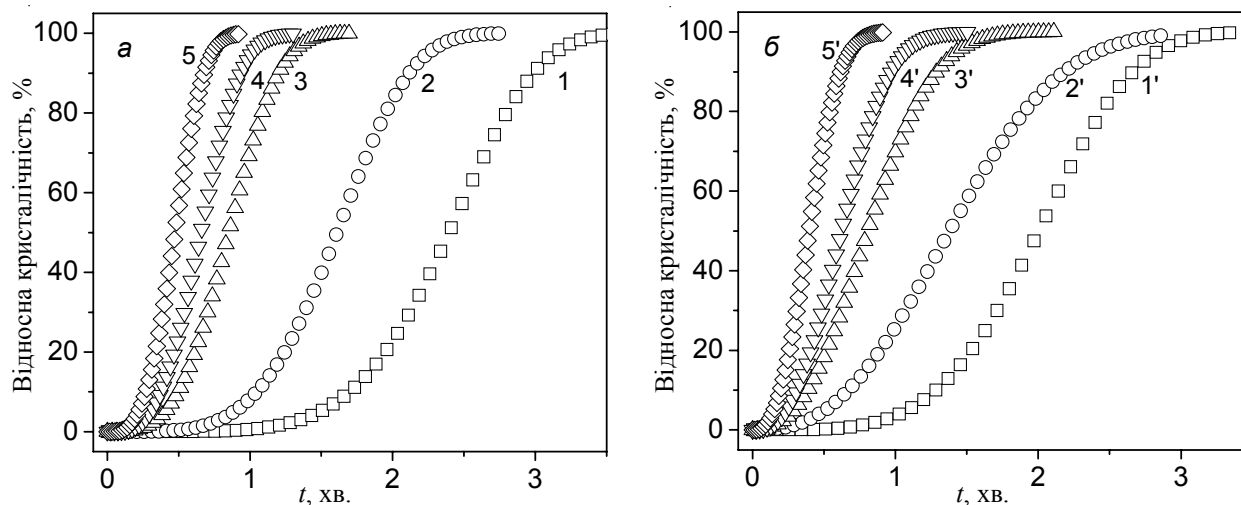


Рис. 2. Залежність відносної кристалічності від часу кристалізації для ПЕО-10000 (а) та системи на основі ПЕО, наповненої 0,5 % ВНТ (б) за швидкостей охолодження: 1 (1, 1'); 2 (2, 2'); 5 (3, 3'); 10 (4, 4') та 20 °C/хв (5, 5')

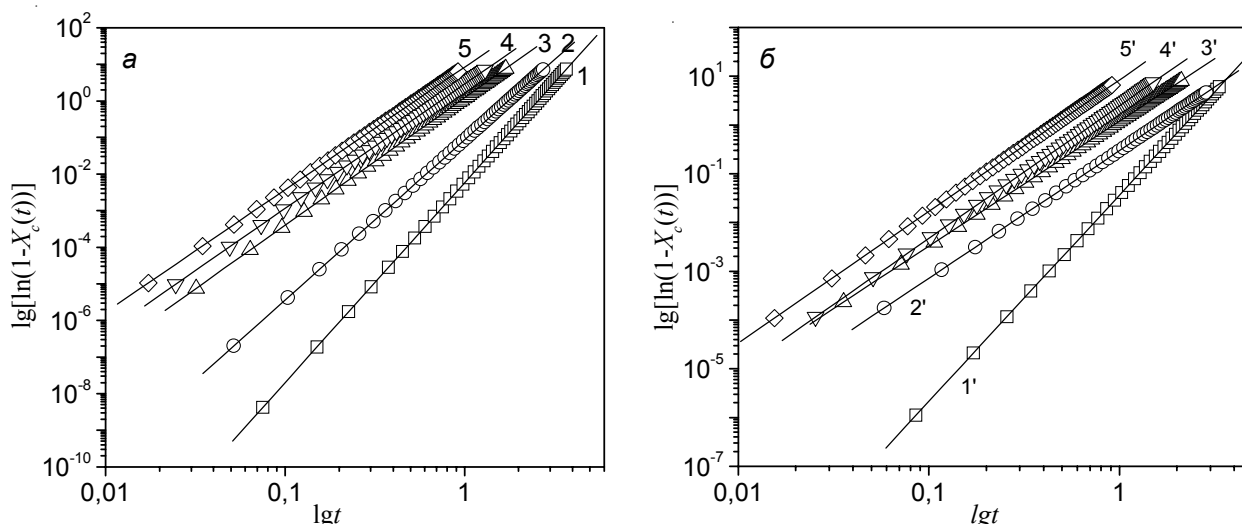


Рис. 3. Залежність відносної кристалічності від часу кристалізації у координатах рівняння Аврамі для неізотермічної кристалізації ПЕО-10000 (а) та системи на основі ПЕО, наповненої 0,5 % ВНТ (б) за швидкостей охолодження: 1 (1, 1’); 2 (2, 2’); 5 (3, 3’); 10 (4, 4’) та 20 °С/хв (5, 5’)

$$X_c(T) = \frac{\int_{T_0}^T (dH_c/dT) dT}{\int_{T_0}^{T_\infty} (dH_c/dT) dT}, \quad (2)$$

де:  $T_0$  і  $T_\infty$  – температури початку та кінця кристалізації відповідно;  $H_c$  – ентальпія кристалізації за температури  $T$ .

Вирішуючи спільно рівняння (2) та (1), можна отримати залежність відносної кристалічності від часу кристалізації. Такі залежності наведені на рис. 2. Для розрахунків використовували час кристалізації, наведений у таблиці. З рис. 2. видно, що всі криві мають однакову S-подібну форму, а викривлення верхніх частин графіків вказує на утворення сферолітів та їх зіткнення на завершальному етапі кристалізації [18].

Для визначення кінетичних параметрів процесу неізотермічної кристалізації використовують модифіковане рівняння Аврамі, яке досить добре описує експериментальні дані. Рівняння Аврамі виражає залежність відносної кристалічності від часу і визначається як [19]:

$$1 - X_c(t) = \exp(-Kt^n), \quad (3)$$

де:  $K$  – константа швидкості росту кристалів;  $n$  – показник Аврамі, який вказує на механізм кристалізації.

Записавши рівняння Аврамі у вигляді:

$$\log[-\ln(1 - X_c(t))] = n \log t + \log K, \quad (4)$$

можна визначити його параметри, побудувавши залежності відносної кристалічності від часу (рис. 2) у координатах рівняння (4).

З даних апроксимації, наведених на рис. 3, видно, що для всіх досліджуваних наноккомпозитів на основі ПЕО та ВНТ експериментальні дані добре узгоджуються з теорією Аврамі. Прямою лінією показана апроксимація отриманих даних рівняння (4). Основний параметр цього рівняння – показник Аврамі ( $n$ ), який вказує на просторовий ріст кристалітів у полімерній

системі. Показник Аврамі пов’язаний з фрактальною розмірністю ( $d_f$ ) кристалів, що ростуть, за співвідношенням [20]:

$$n = d_f + 1. \quad (5)$$

Залежність показника Аврамі та фрактальної розмірності кристалів, що ростуть, від вмісту наповнювача наведена на рис. 4.

Показник Аврамі та фрактальна розмірність значно залежить від вмісту ВНТ, проявляючи при цьому екстремальну поведінку (рис. 4). Ці величини спочатку спадають, досягаючи мінімуму в області 0,4–0,6 %, а потім знову зростають. Подібну екстремальну поведінку теплофізичних характеристик (температури склування, стрибка теплоємності при склуванні, ентальпії плавлення) спостерігали автори роботи [21] для системи ПЕГ-300–ВНТ. Таку поведінку можна пояснити вирішальним впливом поверхні ВНТ. За малого вмісту ВНТ (< 0,4 %) наявність розвиненої поверхні наповнювачів утруднює процеси теплового руху молекул і, тим самим, обмежує ріст кристалів ПЕО. При досягненні порогу перколяції (0,4–0,6 %), спостерігаються мінімальні значення показника Аврамі та фрактальної розмірності кристалів, що ростуть. В області таких концентрацій ВНТ утворюють найбільш розгалужену структурну сітку, поверхня взаємодії якої з полімерною матрицею максимальна. Тому ймовірність тривимірного росту кристалів значно знижується завдяки значним просторовим обмеженням, які створюють ВНТ, а фрактальна розмірність кристалів, що ростуть, знижується до 1,5. Це значення  $d_f$  свідчить про те, що кристали ПЕО ростуть вздовж ВНТ, які утворюють розгалужену фрактальну структуру.

За концентрацій наповнювача, більших ніж 0,6 %, ВНТ починають утворювати агрегати (можливо не змочені матрицею), що призводить до зменшення

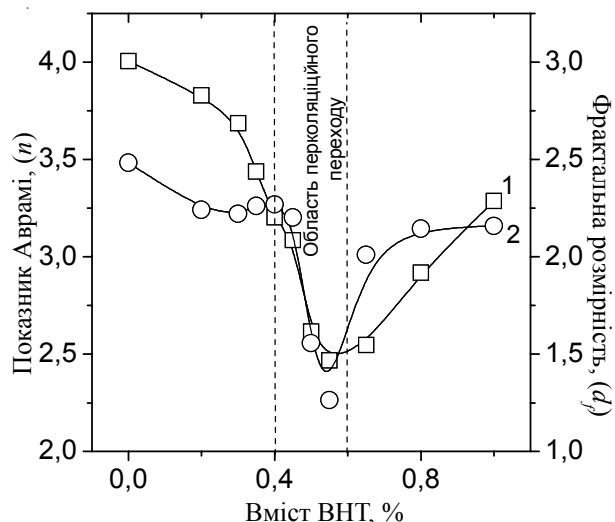


Рис. 4. Залежність показника Аврамі та фрактальної розмірності кристаліта, що росте, від вмісту ВНТ для нанонаповнених систем на основі ПЕО, за швидкостей охолодження: 2 (1) і 5 °C/хв (2)

поверхні наповнювача, здатної до взаємодії з матрицею. З ростом концентрації наповнювача вище величини порогу перколяції значення  $n$  і  $d_f$  зростають до величин, які вказують на майже тривимірне формування кристалів ПЕО. Така залежність  $n$  і  $d_f$  вказує на дуже високий ступінь агрегації ВНТ і, як наслідок, зменшення поверхні розподілу матриця–наповнювач.

Наступним етапом даного дослідження було встановлення впливу ВНТ на процеси зародкоутворення кристалів у системі ПЕО–ВНТ. Як відомо, існують два основних типи зародкоутворення (нуклеації): гомогенна нуклеація, яка відбувається за рахунок флуктуацій густини у розплаві або розчині полімерної матриці, та гетерогенна нуклеація, яка передбачає утворення зародків кристалізації на сторонніх частинках [22]. Для оцінки вкладу нуклеації на наночастинках у процес зародкоутворення системи ПЕО–ВНТ, розраховували величину активності гомогенної нуклеації ( $\phi$ ). Величина  $\phi$  лежить у межах від 0 до 1, і чим нижче значення  $\phi$ , тим більший вклад гетерогенної нуклеації. Згідно з [23, 24], гомогенну нуклеаційну активність у розплаві полімеру можна розрахувати, використовуючи співвідношення:

$$\phi = \frac{B^*}{B}, \quad (6)$$

де:  $B^*$  – параметр, який відповідає за гетерогенну нуклеацію;  $B$  – параметр, який відповідає за гомогенну нуклеацію. Параметри  $B^*$  і  $B$  можна розрахувати експериментально з нахилу прямої, яка задається рівнянням:

$$\ln v_{kp} = \text{const} - \frac{B}{\Delta T_p^2}, \quad (7)$$

де:  $\Delta T_p$  – переохолодження, яке визначається  $\Delta T_p = T_m - T_p$

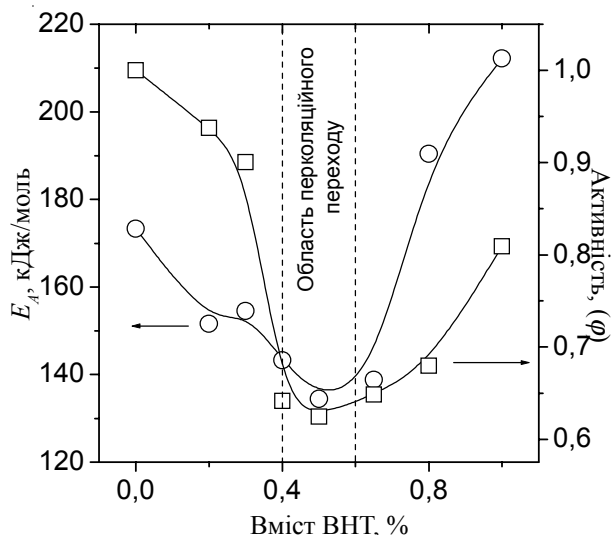


Рис. 5. Залежність енергії активації та активності гомогенної нуклеації від вмісту ВНТ для нанонаповнених систем на основі ПЕО

(для розрахунків використовували  $T_m = 64$  °C).

Для знаходження параметрів рівняння (7), отримані експериментальні дані побудували у координатах  $\ln v_{kp}$  від  $1/\Delta T_p^2$ . Всі експериментальні дані мали вигляд прямих і добре описувались рівнянням (7) (коефіцієнти кореляції становили  $> 0,98$ ). Припускаючи, що основним нуклеаційним механізмом у ненаповненому ПЕО є гомогенна нуклеація, визначали параметр  $B$ . Параметр  $B^*$  розраховували для кожного зразка окремо і, використовуючи рівняння (6), розраховували нуклеаційну активність. Результати розрахунків для систем ПЕО–ВНТ у широкому концентраційному діапазоні ВНТ наведені на рис. 5.

З рис. 5. видно, що активність гомогенної нуклеації значно залежить від вмісту ВНТ у системі. Активність спочатку спадає, досягаючи мінімуму в області перколяційного переходу (0,4–0,6 %), а потім зростає. Така поведінка параметра  $\phi$  також пояснюється у рамках ідеї про вплив поверхні ВНТ на кристалізацію ПЕО. Нанотрубки при введенні у полімерну матрицю відіграють роль нуклеаційних агентів (центрів зародкоутворення). Проте, ця роль проявляється тільки за невеликих концентрацій ВНТ. До області перколяційного переходу  $\phi$  гетерогенної нуклеації зростає. Максимальне значення  $\phi$  гетерогенної нуклеації спостерігається в області перколяційного переходу, коли розгалужені структури з ВНТ мають максимальну поверхню, яка доступна для взаємодії з полімерною матрицею. За великого наповнення ВНТ утворюють агрегати, що скорочує кількість доступних центрів зародкоутворення, тому активність гетерогенної нуклеації зростає.

Подальшим етапом дослідження було вивчення впливу ВНТ на енергетику кристалоутворення. Для неізотермічної кристалізації з розплаву полімерів,

знаючи швидкість охолодження ( $v_{кр}$ ) та значення максимуму кристалізаційного піка ( $T_{max}$ ), можна розрахувати енергію активації кристалотворення ( $E$ ), використовуючи метод Кіссінгера [25]:

$$\frac{d[\ln(v_{кр}/T_{max}^2)]}{d(1/T_{max})} = -\frac{\Delta E_A}{R}, \quad (8)$$

де:  $\Delta E_A$  – енергія, яка необхідна для переходу макромолекули з розплавленого стану на поверхню кристала, який росте;  $R$  – універсальна газова стала.

На рис. 5. наведені результати розрахунків  $E$  для системи ПЕО-ВНТ. З рисунка видно, що графік залежності  $\Delta E_A$  від вмісту ВНТ добре корелює із концентраційними залежностями показника Аврамі та активності гомогенної нуклеації. Така поведінка  $E$ , як і у попередніх випадках, пов'язана з утворенням ВНТ перколяційного кластера, який має максимальну поверхню взаємодії з полімерною матрицею. Мінімум  $\Delta E_A$  відповідає порогу перколяції і пояснюється тим, що на межі розподілу полімер-наповнювач утворюються більш дефектні кристаліти, на утворення яких треба затратити менше енергії. За більш високого вмісту нанотрубок у системі вони починають агрегувати, що зменшує їхню поверхню, відповідно, за відсутності перешкод кристали утворюватимуться більш досконалішими, і на їх формування затрачається більше енергії.

#### Висновки.

У результаті проведеної роботи, було вивчено

вплив вуглецевих нанотрубок на кінетику кристалізації систем на основі ПЕО, використовуючи експериментальні дані та ряд математичних моделей. Встановлено, що нанотрубки значно впливають на нуклеацію кристалів та їх ріст у процесі охолодження. Екстремальна залежність більшості параметрів, які характеризують кінетику кристалізації, пов'язана з перколяційною поведінкою досліджуваних систем. Показано, що при досягненні системою порогу перколяції, утворюється структурна сітка з ВНТ, яка характеризується максимальною поверхнею взаємодії з полімерною матрицею. У результаті цього, за перколяційної концентрації, додатково до кристалітів основного типу, починають формуватися більш дефектні кристаліти, які утворюються на поверхні розподілу ПЕО-ВНТ. Таку екстремальну поведінку при досягненні системою порогу перколяції, проявляють концентраційні залежності показника Аврамі, фрактальної розмірності кристалітів, що ростуть, енергії активації та активності гомогенної нуклеації. Ця поведінка пояснюється тим, що розгалужена сітка із нанотрубок створює умови обмеженого об'єму для росту кристалів у системі. При цьому змінюється і просторова розмірність кристалів, що ростуть, і енергія активації системи. Результати, отримані під час виконання роботи, можуть бути корисними для оптимізації процесу виготовлення та переробки полімерних нанокомпозитів на основі термопластів і вуглецевих нанотрубок.

## Література

1. Aghili A., Ahmadi M., Pourdalir H. // *Nanomaterials: applications and properties.* – 2013. – 2, № 3. – P. 327-330.
2. Xiong H., Gao Y., Li H.M. // *eXPRESS Polymer Letters.* – 2007. – 11, № 7. – P. 416-426.
3. Moudam O., Andrews T., Lekakou C., Watts J.F., Reed G. // *J. of Nanomaterials.* – 2013. – 2013. – P. 801850-801861.
4. Bikiaris D. // *Materials.* – 2010. – 3. – P. 2884-2946.
5. Wohlleben W., Meier M.W., Vogel S., Landsiedel R., Cox G., Hirth S., Tomovic Z. // *Nanoscale.* – 2013. – 7, № 5(1). – P. 369-380.
6. Privalko V.P., Dinzhos R.V., Privalko E.G. // *Thermochimica Acta.* – 2005. – 432. – P. 76-82.
7. Hao W., Yang W., Cai H., Huang Y. // *Polymer Testing.* – 2010. – 29. – P. 527-533.
8. Kim J.Y., Park H.S., Kim S.H. // *Polymer.* – 2006. – 47. – P. 1379-1386.
9. Haggenueller R., Ficher J.E., Winey K.I. // *Macromolecules.* – 2006. – 39. – P. 2964-2971.
10. Probst O., Moore E.M., Resasco D.E., Grady B.P. // *Polymer.* – 2004. – 45. – P. 4437-4442.
11. Valentini L., Biagiotti J., Kenny J.M., Santucci S. // *Compos. Sci. Technol.* – 2003. – 63. – P. 1149-1153.
12. Jin Z., Sun X., Xu G., Goh S.H., Ji W. // *Chem. Phys. Lett.* – 2000. – 318. – P. 505-512.
13. Chatterjee T., Lorenzo A.T., Krishnamoorti R. // *Polymer.* – 2011. – 52. – P. 4938-4946.
14. Jin J., Song M., Pan F. // *Thermochimica Acta.* – 2007. – 456. – P. 25-31.
15. Лисенков Е.А., Гомза Ю.П., Клепко В.В., Куницький Ю.А. // *Фізика і хімія тверд. тіла.* – 2010. – 11, № 2. – С. 361-366.
16. Лисенков Е.А., Клепко В.В. // *Журн. нано- та електронної фізики.* – 2013. – 5, № 3. – С. 03052-1-03052-6.
17. Kim S.H., Ahn S.H., Hirai T. // *Polymer.* – 2003. – 44. – P. 5625-5629.
18. Kuo M.C., Huang J.C., Chen M. // *Materials Chemistry and Physics.* – 2006. – 99. – P. 258-268.
19. Avrami M. // *J. of Chem. and Phys.* – 1939. – 7. – P. 1103-1112.
20. Toro-Vazquez J.F., Dibildox-Alvarado E., Charo-Alonso M., Herrera-Coronado V., Gomez-Aldapa C.A. // *J. of the Amer. Oil Chem. Soc.* – 2002. – 79, № 9. – P. 855-866.
21. Лисенков Е.А., Гомза Ю.П., Давиденко В.В., Клепко В.В. // *Полімер. журн.* – 2010. – 32, № 2. – С. 99-104.

22. Тагер А.А. Физико-химия полимеров. – М.: Химия, 1968. – 536 с.  
23. Dobreva A., Gutzow I. // J. Non-Cryst. Solids. – 1993. – 162, № 1-2. – P. 1-12.  
24. Dobreva A., Gutzow I. // J. Non-Cryst. Solids. – 1993. – 162, № 1-2. – P. 13-25.  
25. Kissinger H.E. // Analytical Chemistry. – 1957. – 29. – P. 1702-1706.

Надійшла до редакції 14 березня 2014 р.

## Кинетика неізотермической кристаллизации систем на основе полиэтиленоксида и углеродных нанотрубок

Э.А. Лысенков<sup>1</sup>, В.В. Клепко<sup>2</sup>, В.М. Голованец<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Николаевский национальный университет им. В.А. Сухомлинского  
24, ул. Никольская, Николаев, 54030, Украина

<sup>2</sup>Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины  
48, Харьковское шоссе, Киев, 02160, Украина

*Используя метод дифференциальной сканирующей калориметрии исследована кинетика неізотермической кристаллизации систем на основе полиэтиленоксида и углеродных нанотрубок. Обнаружено, что нанотрубки существенно влияют на основные параметры кристаллизации полимера, что связано с перколяционным поведением данных систем. Показано, что при достижении системой порога перколяции (0,5 % наполнителя), показатель Аврами, фрактальная размерность растущих кристаллов и энергия активации проявляют экстремальное поведение. Такое поведение объясняется решающим влиянием поверхности нанотрубок, которые при достижении порога перколяции образуют разветвленную структуру с максимальной поверхностью взаимодействия полимер–нанотрубки.*

**Ключевые слова:** кинетика кристаллизации, нанокompозиты, перколяционное поведение, углеродные нанотрубки, энергия активации.

## Nonisothermal crystallization kinetics of the systems based on polyethylene oxide and carbon nanotubes

E.A. Lysenkov<sup>1</sup>, V.V. Klepko<sup>2</sup>, V.M. Golovanets<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Mykolayiv National University named after V.O. Sukhomlinskiy  
24, Nikolska Str., Mykolayiv, 54030, Ukraine

<sup>2</sup>Institute of Macromolecular Chemistry of NAS of Ukraine  
48, Kharkivske highway, Kyiv, 02160, Ukraine

*Nonisothermal crystallization kinetics of the systems based on polyethylene oxide and carbon nanotubes is investigated using the method of differential scanning calorimetry. It is discovered that nanotubes substantially influence on basic parameters of polymer crystallizations, that is related to the percolation behavior of these systems. It is rotined that when the system achieve the percolation threshold (0,5 % of nanofiller), Avrami exponent, fractal dimension of growing crystals, activation energy show an extreme behavior. Such behavior is explained decision influence of nanotubes' surface which under reaching the percolation threshold form the ramified structure with the maximal surface of polymer–nanotubes interaction.*

**Keywords:** crystallization kinetics, nanocomposites, percolation behavior, carbon nanotubes, activation energy.