

УДК 539.213:536.63

Вплив нанонаповнювачів різної ізометрії і хімічної природи на теплофізичні та релаксаційні властивості епоксидного полімеру

В.В. Корсканов, В.В. Клепко, І.Л. Карпова

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

Методом диференціальної сканувальної калориметрії були досліджені нанокомпозити (НК) на основі епоксидного полімеру (ЕП) і карбонатрубок (КНТ), а також НК основі ЕП та аеросилу (АЕ). Виявлено різний характер впливу високоанізотричних наночастинок КНТ (співвідношення довжини та діаметра більше 50), ізометричних сферичних наночастинок АЕ на теплофізичні властивості та термодинаміку формування нанокомпозитів. Зменшення температури склування, характеристичних часів релаксації та крихкості нанокомпозитів ЕП–КНТ є результатом неповного зшивання полімерної матриці внаслідок стеричних перешкод у вигляді наночастинок КНТ. Значна адгезія АЕ до ЕП приводить до підвищення температури склування нанокомпозитів ЕП–АЕ, збільшення характеристичних часів релаксації та крихкості. Встановлено, що максимальна енергія взаємодії між компонентами нанокомпозитів (за масового вмісту нанонаповнювача 0,1–0,3 % для ЕП–КНТ і 0,3–0,4 % для ЕП–АЕ) відповідає насиченню всіх контактів полімер–наповнювач.

Ключові слова: епоксидний полімер, карбонатрубки, аеросил, релаксаційні властивості, крихкість.

Вступ.

Найефективніший спосіб отримання заданих властивостей полімерних нанокомпозитів (НК) – їх модифікація функціональним нанонаповнювачем (НН) [1]. При цьому кожен із компонентів має забезпечувати певні властивості НК. Зокрема, епоксидні полімери (ЕП) широко використовуються як полімерна матриця для приготування НК завдяки їхній високій термічній стабільності, хімічній інертності та значній адгезії до різних матеріалів (металів, скла, кераміки і т.д.) [2]. Ефективними НН для НК є карбонатрубки (КНТ) завдяки їх геометричній анізотрії, високим механічним властивостям, тепло- та електропровідності [3]. Аеросил (АЕ) широко використовується як НН для зміцнення НК завдяки його високій власній міцності, значній питомій поверхні та адгезії до ЕП [4, 5]. З хімічної точки зору високі адсорбційні властивості аеросилу (особливо до полярних полімерів) забезпечуються наявністю на поверхні його частинок силанових Si–OH і силосанових Si–O–Si груп.

Виникнення неперервного кластера нанонаповнювача – одна із основних умов надання нанокомпозиту функціональних переваг, властивих нанонаповнювачу. Висока анізотропія КНТ забезпечує виникнення неперервного кластера за низького вмісту нанонаповнювача. Висока питома поверхня АЕ забезпечує значно більший ефективний діаметр його сферичних частинок,

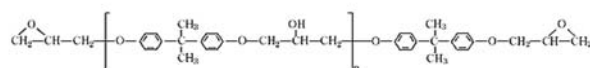
ніж його дійсні геометричні розміри. Саме це гарантує виникнення неперервного кластера за відносно низького вмісту НН.

Метою роботи було вивчення впливу нанонаповнювачів різної ізометрії та хімічної природи (КНТ і АЕ) на властивості НК на основі ЕП. Зважаючи на різницю власних функціональних властивостей вибраних нанонаповнювачів (а особливо їхніх геометричних параметрів), є підстави очікувати, що вони різним чином будуть визначати властивості кінцевих НК.

Об'єкти досліджень.

Основою для формування ЕП слугував епоксидіановий олігомер (ЕДО) на основі бісфенолу А з відносно низькою в'язкістю ($\approx 450\text{--}650$ мПа·с), епоксидна еквівалентна вага становить 182–192 г/екв., густина 1150 кг/м³ (торгова марка DER 321 від DOW Chemical).

Загальна хімічна формула ЕДО:



Для отвердження ЕДО використовували отверджувач Polyurox H354 (виробник UPPC, Німеччина).

Зразки ЕП отримували шляхом змішування компонентів за кімнатної температури з подальшою витримкою у вакуумі протягом 24 год. Термічне доотвердження проводили протягом 4-х год. за температури

Таблиця 1. Геометричні розміри використаних нанонаповнювачів

Нанонаповнювач	КНТ	АЕ
Геометрична форма	Циліндр	Сфера
Густина	$c \approx 2100 \text{ кг/м}^3$	$c \approx 2650 \text{ кг/м}^3$
Радіус	$r \approx 10 \text{ нм}$ [6]	$r \approx 40 \text{ нм}$ [8]
Питома поверхня	$190\,000 \text{ м}^2/\text{кг}$	$175\,000 \text{ м}^2/\text{кг}$
Довжина	$l \approx 1000 \div 1500 \text{ нм}$	–
Площа зовнішньої поверхні окремої наночастинки	$\langle s \rangle = 2\pi r(l+r) \approx 7,92 \cdot 10^{-14} \text{ м}^2$	$s = 4\pi r^2 \approx 2,01 \cdot 10^{-14} \text{ м}^2$

473 К.

Як нанонаповнювачі для формування НК використовували КНТ (трубки з густиною 2100 кг/м^3 , довжиною $1000\text{--}1500 \text{ нм}$, зовнішнім діаметром 20 нм і питомою поверхнею $196\,000 \text{ м}^2/\text{кг}$ [6,7]), АЕ марки А-170 (сфери з діаметром 80 нм , густиною 2650 кг/м^3 (за температури 300 К) і питомою поверхнею $175\,000 \text{ м}^2/\text{кг}$ [8]).

Не беручи до уваги хімічну природу нанонаповнювачів, оцінювали їхню питому поверхню, виходячи із геометричних розмірів (табл. 1).

З табл. 1 видно, що площа зовнішньої поверхні частинок АЕ у 4 рази менша, ніж частинки КНТ. Це значить, що для досягнення однакової загальної питомої поверхні НН у НК буде потрібно у 4 рази більше частинок АЕ ніж КНТ. Оскільки екстремальні властивості нанокompозитів ЕП–КНТ виявлені за масового вмісту (w), рівного $0,1$ [9], то згідно з уявленням про насичення всіх контактів полімер–наповнювач за критичної концентрації НН [10], слід очікувати екстремальних властивостей у нанокompозитах ЕП–АЕ за масового вмісту НН $w \approx 0,4$.

Виходячи з хімічної формули ЕДО, у першому наближенні (враховуючи тільки відстані між сусідніми атомами та припускаючи $n = 1$) оцінили, що відстань між вузлами зшивки в ЕП має бути більшою 50 нм

[11]. Отже, сферичні частинки АЕ в процесі отвердження ЕДО можуть бути вільно зафіксовані між вузлами зшивки ЕП. Натомість, надто довгі частинки КНТ можуть створювати стеричні перешкоди для формування сітки хімічних зв'язків в ЕП.

Експериментальні результати та їх обговорення.

Густину зразків за кімнатної температури вимірювали методом гідростатичного зважування в еталонному ізооктані.

На рис. 1 наведені графіки залежності густини зразків від масового вмісту нанонаповнювачів (з урахуванням стандартної похибки близько 1%). Адитивні значення (штриховані прямі) розраховували за формулою:

$$\rho_{add} = \rho_n + w \cdot \rho_{нн},$$

де: w – масовий вміст наповнювача, який задавався при формуванні НК; ρ_n – густина полімерної матриці, $\rho_{нн}$ – густина нанонаповнювачів..

Значні відхилення густини від адитивних значень у бік менших величин за $w \geq 0,5\%$ для зразків серії ЕП–КНТ свідчить про наявність у них деякої кількості речовини зі зниженою густиною (рис. 1). Для серії зразків ЕП–АЕ абсолютні значення густини вищі і відхилень від адитивності не спостерігається в усьому дослідженому діапазоні концентрацій НН. Вищі абсолютні значення густини нанокompозитів ЕП–АЕ

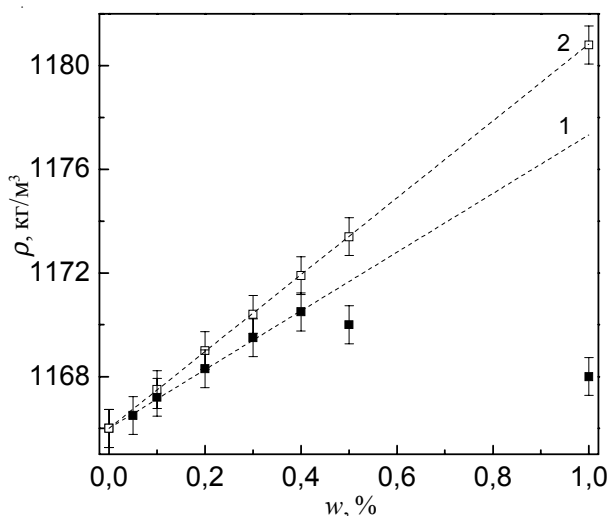


Рис. 1. Концентраційна залежність густини зразків: КНТ (1) та АЕ (2)

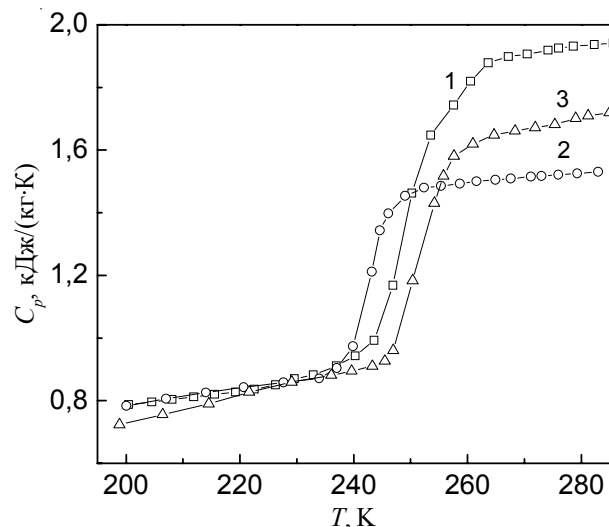


Рис. 2. Термограми ДСК вихідного ЕДО (1) і нанонаповненого: $0,5\%$ КНТ (2); $0,5\%$ АЕ (3)

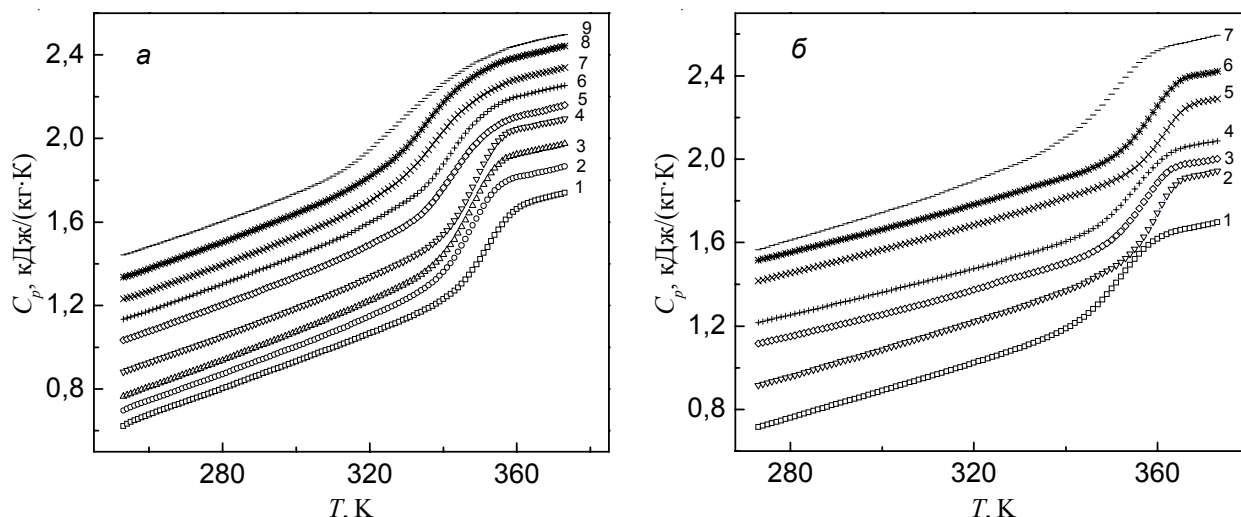


Рис. 3. Термограми ДСК нанокompозитів: ЕП–КНТ (а) із вмістом КНТ: 0 (1); 0,05 (2); 0,08 (3); 0,10 (4); 0,20 (5); 0,30 (6); 0,40 (7); 0,50 (8) і 1,00 % (9). ЕП–АЕ (б) із вмістом АЕ: 0 (1); 0,1 (2); 0,2 (3); 0,3 (4); 0,4 (5); 0,5 (6) і 1,0 % (7)

відносно ЕП–КНТ можуть свідчити про більш досконалу структуру НН серії ЕП–АЕ.

Термограми ДСК вихідного ЕДО, ЕДО–КНТ та ЕДО–АЕ було отримано за допомогою диференціального сканувального калориметра на діатермічній оболонці в температурному інтервалі 190–290 К.

З рис. 2 видно, що при додаванні КНТ стрибок теплоємності при склуванні зменшується від $\Delta C_{p\text{ЕДО}} = 0,951$ кДж/(кг·К) до $\Delta C_{p\text{ЕДО-КНТ}} = 0,576$ кДж/(кг·К). При цьому температура склування знижується від $T_{g\text{ЕДО}} = 247$ К до $T_{g\text{ЕДО-КНТ}} = 242$ К. За наявності частинок АЕ стрибок теплоємності при склуванні зменшується до $\Delta C_{p\text{ЕДО-АЕ}} = 0,659$ кДж/(кг·К) (відносно вихідного ЕДО), а температура склування навпаки – збільшується до $T_{g\text{ЕДО-АЕ}} = 250$ К, що свідчить про різний характер модифікації вихідного ЕДО частинками КНТ та АЕ ще до початку формування НК. Нижчі значення $\Delta C_{p\text{ЕДО-КНТ}}$, ніж $\Delta C_{p\text{ЕДО-АЕ}}$ можуть бути наслідком більшої питомої поверхні КНТ. Вищі значення $T_{g\text{ЕДО}}$, ніж $T_{g\text{ЕДО-КНТ}}$ свідчать про те, що наночастинки КНТ виконують функцію пластифікатора щодо ЕДО. Водночас підвищення T_g для нанокompозиту ЕДО–АЕ може бути результатом високої адгезії аеросилу до ЕДО, що забезпечується наявністю на поверхні його частинок АЕ силанових Si–ОН і силоксанових Si–O–Si груп.

Термограми ДСК зшитих нанокompозитів було отримано в температурному інтервалі 253–373 К за швидкості нагрівання 5 К/хв. за допомогою модуля DSC Q2000 науково-дослідної станції виробництва TA Instruments (США).

На рис. 3 наведені термограми ДСК досліджених зразків.

Розрахунок розмірів областей кооперативних перегрупувань (ОКП) (cooperatively rearranging regions) при склуванні проводили за допомогою рівняння [12, 13]:

$$n_{\text{кооп}} = k \cdot T_g^2 \cdot \Delta C_p^{-1} / (\rho \cdot (\Delta T_g / 2)^2),$$

де: $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К – постійна Больцмана; T_g – температура склування; ΔC_p – стрибок теплоємності при склуванні; ρ – густина; ΔT_g – ширина температурного інтервалу склування.

Характеристичну довжину ζ кожної структурної складової (СС) областей кооперативних перегрупувань розраховували за формулою [14]:

$$\zeta = (3v_{\text{кооп}} / 4\pi)^{1/3}.$$

Процеси ентропійної релаксації в епоксидних полімерах описували в рамках нелінійної моделі Адама-Гіббса (АГ) [13].

Згідно з моделлю АГ, кожна структурна складова речовини розміром ζ може набувати різної конфігурації. В рамках класичної статистичної термодинаміки ймовірність переходу від одної конфігурації до іншої описується рівнянням:

$$w(T) \approx \exp(-\Delta E^* / kT),$$

де: $\Delta E^* = z\Delta\mu$ – енергія активації перегрупування; z – кількість СС; $\Delta\mu$ – потенційна енергія перегрупування кожної СС. За класичним визначенням, конфігураційна ентропія такої СС (s_c) дорівнює $k \cdot \ln w(T)$. Тоді зміна конфігураційної ентропії зразка при переході до високоеластичного стану можна розрахувати як:

$$ds_c(T) = z \cdot ds_c = \frac{k \cdot z \cdot w(T)}{T} dT.$$

Звідси конфігураційна ентропія такої термодинамічної системи може бути розрахована як [15]:

$$S_c(T) = \int_{T_i}^{T_f} \frac{\Delta C_p(T)}{T} dT, \quad (1)$$

де: $\Delta C_p(T_i) = (C_{pe} - C_{pg})_{T_i}$ – різниця теплоємностей у високоеластичному (C_{pe}) та склоподібному станах (C_{pg}) за кожної температури (T_i).

Характеристичні часи релаксації таких перегрупувань отримували з рівняння [13, 16]:

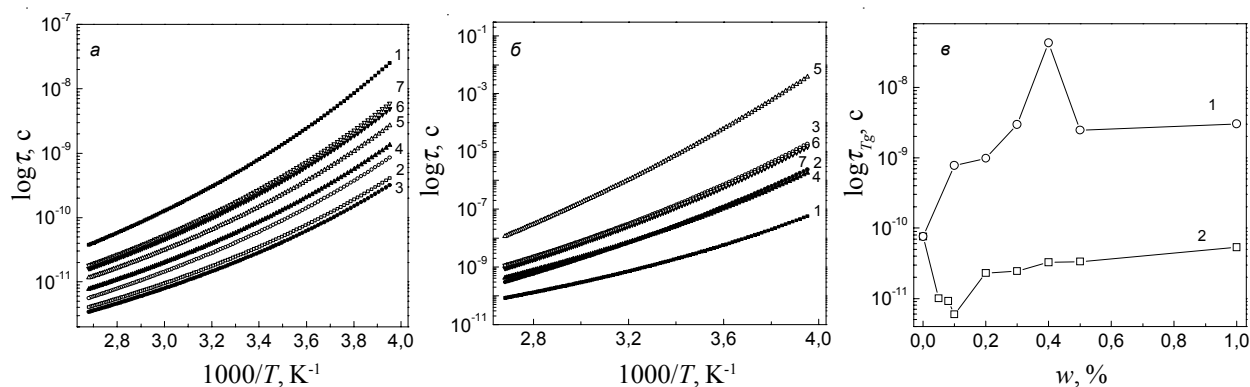


Рис. 4. Температурні залежності характеристичних часів релаксації нанокompозитів ЕП–КНТ (а) із масовим вмістом КНТ: 0 (1); 0,05 (2); 0,08 (3); 0,10 (4); 0,20 (5); 0,30 (6); 0,40 (7); 0,50 (8) і 1,00 % (9) та ЕП–АЕ (б) із масовим вмістом АЕ: 0 (1); 0,1 (2); 0,2 (3); 0,3 (4); 0,4 (5); 0,5 (6) і 1,0 % (7). Концентраційна залежність характеристичного часу релаксації нанокompозитів ЕП–АЕ (1) та ЕП–КНТ (2) за температури склування (в)

$$\tau^{eq}(T) = \tau_0 \exp\left(\frac{B}{S_c(T) \cdot T}\right) \quad (2)$$

У рівнянні (2) приймали $\tau_0 = 1 \cdot 10^{-14}$ с – час, що відповідає швидкості розповсюдження фононів у полімерах [14, 15]; $B = 1000$ кДж/кг – найбільш вірогідна величина для матеріалів подібної хімічної будови [16].

Підставивши у рівняння (1) замість C_{pe} експериментальні значення C_p , а отримані $S_c(T)$ – у рівняння (2), дістанемо характеристичні часи релаксації для досліджуваної термодинамічної системи $\tau(T)$ (рис. 4а, б дискретні позначки). За фізичним змістом $\tau(T)$ – час, необхідний для переходу термодинамічної системи з твердого до високоеластичного стану за певної температури.

В роботах [17, 18] показано, що залежність τ від $1/T$ може бути оброблена в рамках рівняння, подібного до залежності Фогеля-Таммана-Фальчера (ФТФ)

(суцільні криві на рис. 4а, б):

$$\tau(T) = A' \exp\left(\frac{DT_0}{T - T_0}\right), \quad (3)$$

де: параметри A' та D відповідають мінімуму середньоквадратичного відхилення експериментальних значень залежності τ від $1/T$; D – параметр “крихкості”, що був запропонований Анжелом [17]); T_0 – температура, за якої при нагріванні зразка крім коливальних з’являються обертальні ступені свободи. Тобто з’являється конфігураційний внесок у загальну теплоємність.

З аналізу рівнянь (1) і (2) можна зробити висновок, що в ряді досліджених НК найвищу молекулярну рухливість (тобто найменші часи релаксації) має зразок з максимальною величиною $S_c(T) \sim \Delta C_p$ (найменшими значеннями $\tau^{eq}(T)$), незалежно від абсолютних величин B і τ_0 . З рис. 4а, б видно, що найменші часи релаксації відповідають вихідному ЕП у серії зразків

Таблиця 2. Властивості нанокompозитів ЕП–КНТ та ЕП–АЕ

Вміст, НН, %	T_g , К	ΔT_g , К	ΔC_p , кДж/(кг·К)	v , нм ³	l , нм	A' , с	T_0 , К	D
КНТ								
0	348,0	26,2	0,382	21,8	1,73	1,33E-13	148,9	8,48
0,05	346,5	25,3	0,454	19,5	1,67	9,95E-14	152,3	5,65
0,08	346,2	25,4	0,510	17,2	1,60	8,35E-14	151,5	5,63
0,10	345,5	25,3	0,530	16,6	1,58	7,25E-14	151,1	5,61
0,20	344,5	27,5	0,424	17,5	1,59	7,17E-14	150,6	7,23
0,30	342,0	30,2	0,420	14,4	1,51	7,18E-14	151,2	6,69
0,40	338,1	36,4	0,414	9,82	1,33	7,24E-14	151,1	7,13
0,50	336,0	40,4	0,410	7,95	1,24	7,11E-14	150,8	6,60
1,00	333,2	48,3	0,339	6,63	1,16	7,32E-14	151,3	7,20
АЕ								
0,10	350,5	31,0	0,375	16,1	1,57	1,27E-14	138,2	18,60
0,20	350,8	38,0	0,324	12,4	1,44	2,78E-14	143,0	18,50
0,30	351,0	40,0	0,327	11,1	1,38	9,83E-14	152,5	16,50
0,40	352,0	48,0	0,291	8,71	1,28	3,58 E-15	131,4	28,80
0,50	351,2	44,0	0,332	9,12	1,29	2,23E-14	141,7	18,80
1,00	350,8	43,0	0,315	9,11	1,28	5,39E-14	147,4	16,60

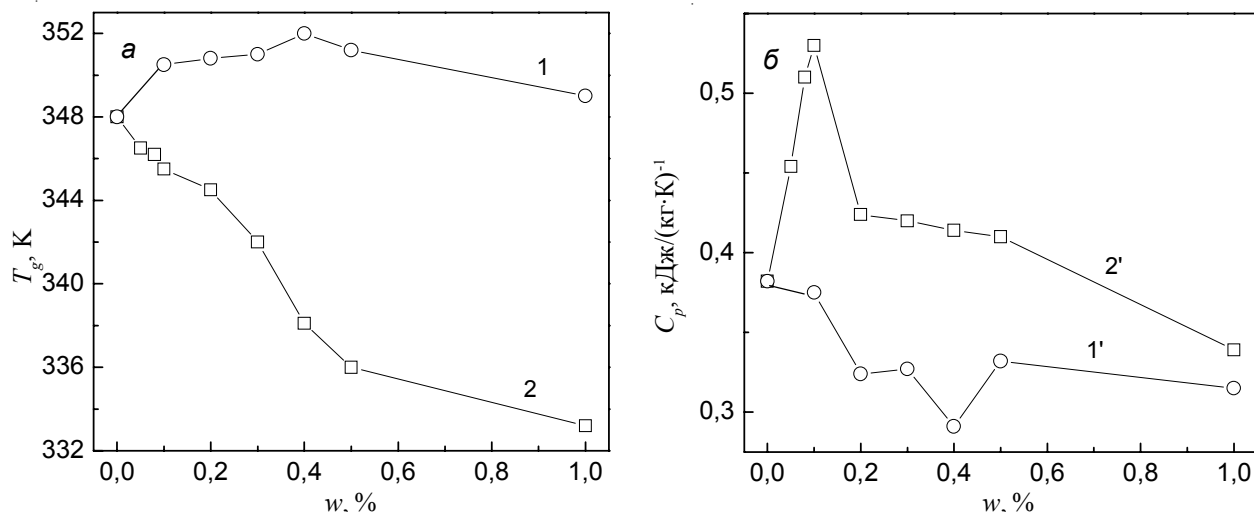


Рис. 5. Концентраційні залежності температури склування (а) та стрибка теплоємності при склуванні (б) зразків ЕП-АЕ (1, 1') та ЕП-КНТ (2, 2')

ЕП-АЕ та зразку з $w_{\text{НН}}$ рівним 0,1 % – для серії зразків ЕП-КНТ.

На нашу думку, рухливість аморфних полімерів визначає значення часу релаксації за температури склування (τ_{T_g}). З рис. 4в видно, що для систем ЕП-КНТ найбільшу рухливість (найменше τ_{T_g}) має зразок з w КНТ, рівним 0,1 %. Натомість, для зразків серії ЕП-АЕ рухливість мінімальна (найвищий τ_{T_g}) за $w = 0,4$ %. Різний характер впливу КНТ та АЕ на релаксаційні властивості НК зумовлений сферичними перешкодами карбонатотрубок для зшивання ЕП з одного боку та високою адгезією наночастинок АЕ до ЕП – з іншого. Екстремальні величини τ_{T_g} відповідають критичним концентраціям НН, за яких досягається насичення всіх контактів полімер-наповнювач.

В табл. 2 зібрані теплофізичні та релаксаційні властивості досліджених НК.

Температура склування НК серії ЕП-КНТ монотонно зменшується зі збільшенням вмісту НН (рис. 5а). Цей факт разом зі зростанням ΔC_p (рис. 5б) свідчить про те, що ЕП у наноккомпозиті цієї серії залишається частково недошитим. Зменшення розмірів областей кооперативних перегрупувань (n), характеристичних часів релаксації (τ) та параметра «крижкості» (D) свідчать про те, що НК цієї серії стійкіші до ударних навантажень і різких змін зовнішньої температури, ніж вихідний ЕП.

У НК серії ЕП-АЕ T_g , навпаки – має вищі значення (з незначним максимумом за $w = 0,4$ %) відносно вихідного ЕП. Зменшення ΔC_p при склуванні ЕП і значне розширення температурного інтервалу склування (ΔT_g) у наноккомпозитах (рис. 5б) може бути наслідком переходу деякої частки ЕП у перехідний шар між частинками АЕ та полімерною матрицею. Значне

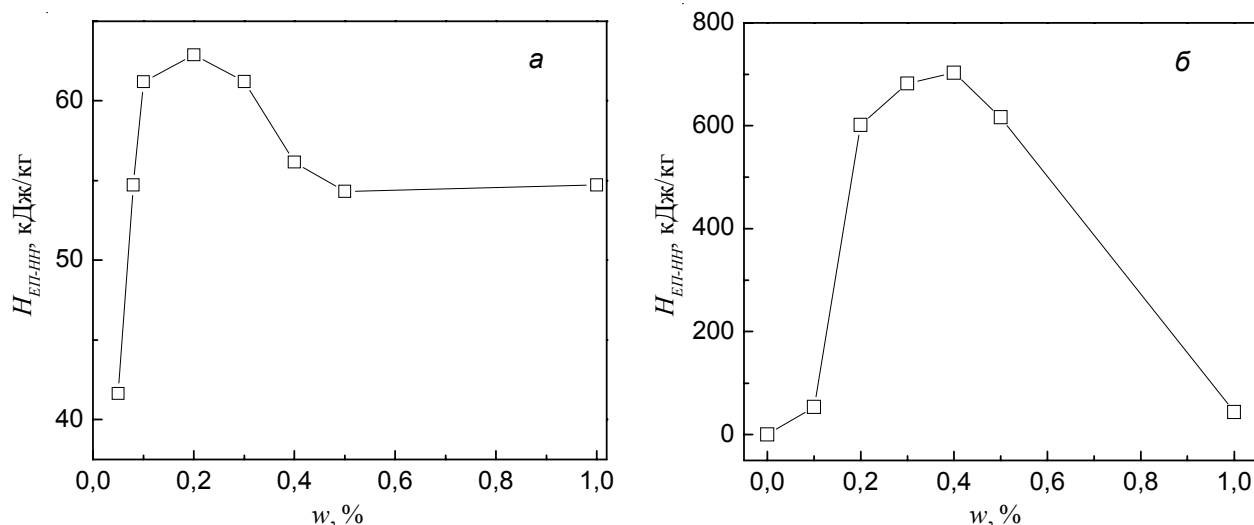


Рисунок 6. Концентраційна залежність енергії взаємодії полімер-нанонаповнювач для зразків серії ЕП-КНТ (а) та ЕП-АЕ (б)

підвищення τ і параметра D свідчать про те, що нанокompозити серії ЕП–АЕ більш чутливі до різких змін зовнішніх умов, ніж ЕП. Найбільш «крихкий» НК з масовим вмістом 0,4 % АЕ.

Для термодинамічного аналізу отриманих результатів розраховували ентальпію кожного із досліджених зразків як [15]:

$$H = \int_{T_1}^{T_2} C_p(T) dT.$$

Якщо ентальпія епоксидного полімеру (H_{EP}), а ентальпія НК – H_{HK} , то ентальпія взаємодії полімер–нанопоповнювач може бути розрахована як [9]:

$$H_{EP-HK} = |(1-w) \cdot H_{EP} - w \cdot H_{HK}|.$$

Концентраційні залежності енергії взаємодії полімер–нанопоповнювач наведені на рис. 6. Вищі абсолютні значення H_{EP-AE} можуть бути зумовлені високою адгезією частинок АЕ до ЕП.

З рис. 6 видно, що, незважаючи на різний характер впливу НН на полімерну матрицю, найбільша енергія

взаємодії полімер–нанопоповнювач досягається за $w = 0,1-0,3$ % для НК серії ЕП–КНТ і $w = 0,3-0,4$ % для НК серії ЕП–АЕ.

Висновки.

Зменшення температури склування, характеристичних часів релаксації та крихкості нанокompозитів ЕП–КНТ – результат неповного зшивання матриці епоксидного полімеру внаслідок стеричних перепон у вигляді довгих (значно більших, ніж відстань між вузлами зшивки ЕП) наночастинок КНТ.

Невеликий діаметр наночастинок АЕ (менший за відстань між вузлами зшивання ЕП) і значна адгезія АЕ до ЕП приводить до підвищення температури склування нанокompозитів ЕП–АЕ, збільшення їхніх характеристичних часів релаксації та крихкості.

Максимальна енергія взаємодії між компонентами нанокompозитів (за $w = 0,1-0,3$ % для ЕП–КНТ і $w = 0,3-0,4$ % для ЕП–АЕ) відповідає насиченню всіх контактів полімер–наповнювач.

Література

1. Wang M., Pan N. // *Materials Sci. and Engin.* – 2008. – P. 1-30.
2. Ли Х., Невилл К. *Справочное руководство по эпоксидным смолам.* / Пер. англ. Под ред. Н.В. Александрова. – М.: Энергия, 1973. – 416 с.
3. Hammel E., Tang X., Trampert M., Schmitt T., Mauthner K., Eder A. and Potschke P. // *Carbon*. – 2004. – 42, № 5-6. – P. 1153-1158.
4. Hsieh T., Kinloch A., Masania K., Taylor A., Sprenger S. // *Polymer* – 2010. – 51, No 26. – P. 6284-6294.
5. Huang C., Fu S., Zhang Y., Lauke B. // *Cryogenics*. – 2005. – 45, No 6. – P. 450-454.
6. Лемеш Н.В., Лысенков Э.А., Гомза Ю.П. та ін. // *Укр. хім. журн.* – 2010. – 76, № 5. – С. 29-36.
7. Лисенков Е.А., Гомза Ю.П., Клепко В.В. та ін. // *Фізика і хімія тверд. тіла.* – 2010. – 11, № 2. – С. 361-366.
8. Пахаренко В.А., Зверлин В.Г., Кириенко Е.М. // *Наполненные термопласты: Справочник* / Под общ. ред. акад. Ю. С. Липатова. – К.: Техніка, 1986. – 182 с.
9. Усенко А.А., Корсканов В.В., Давиденко В.В., Карпова І.Л., Жигір О.М. // *Полімер. журн.* – 2011. – 33, № 4. – С. 234-243.
10. Лунатов Ю.С. *Межфазные явления в полимерах.* – К.: Наук. думка, 1980. – 280 с.
11. Аскадский А.А., Кондращенко В.И. *Компьютерное материаловедение полимеров.* – М.: Научный мир, 1999. – 544 с.
12. Schroter K. // *J. of Non-Crystalline Solids.* – 2006. – 352, № 3. – P. 3249-3254.
13. Korus J., Beiner M., Busse K., Kahle S., Unger R., Donth E. // *Thermochimica Acta.* – 1997. – 304-305, № 3. – P. 99-110.
14. Donth E. // *J. of Non-Crystalline Solids.* – 1991. – 131-133. – Part 1, №11. – P. 204-206.
15. Базаров И. П. *Термодинамика.* – М.: Высшая школа, 1991. – 376 с.
16. Gomez Ribelles J. L., Monleon Pradas M., Mesequer Duenas J. M., Privalko V. P. // *J. of Non-Crystalline Solids.* – 1999. – 244, № 2-3. – P. 172-184.
17. Angell C.A. // *Polymer.* – 1997. – Vol. 38. – P. 6261-6265.
18. McKenna G. B., Angell C. A. // *J. of Non-Crystalline Solids.* – 1991. – 131, Part 1, № 11. – P. 528-536.

Надійшла до редакції 3 березня 2014 р.

Влияние нанонаполнителей различной изометрии и химической природы на теплофизические и релаксационные свойства эпоксидного полимера

В.В. Корсканов, В.В. Кленко, И.Л. Карпова

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

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии были исследованы нанокompозиты (НК) на основе эпоксидного полимера (ЭП) и карбонанотрубок (КНТ) и НК на основе ЭП и аэросила (АЭ). Обнаружен различный характер влияния высокоанизометрических наночастиц КНТ (соотношение длины к диаметру больше 50) и изометрических сферических наночастиц АЭ на теплофизические свойства и термодинамику формирования нанокompозитов. Уменьшение температуры стеклования, характеристических времён релаксации и хрупкости нанокompозитов ЭП–КНТ – результат неполного сшивания полимерной матрицы вследствие стерических преград в виде наночастиц КНТ. Значительная адгезия аэросила к ЭП приводит к повышению температуры стеклования нанокompозитов ЭП–АЭ, увеличению характеристических времён релаксации и хрупкости. Установлено, что максимальная энергия взаимодействия между компонентами нанокompозитов (при массовом содержании нанонаполнителя $w = 0,1–0,3\%$ для ЭП–КНТ и $w = 0,3–0,4\%$ для ЭП–АЭ) соответствует насыщению всех контактов полимер–наполнитель.

Ключевые слова: эпоксидный полимер, карбонанотрубки, аэросил, релаксационные свойства, хрупкость.

Effect of the nanofillers with different isometry on the thermophysical and relaxation properties of epoxy polymer

V.V. Korskanov, V.V. Klepko, I.L. Karpova

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

The nanocomposites (NC) based on epoxy resin (ER) and carbon nanotubes (CNT's) and NC based on ER and aerosil (AE) was investigated by differential scanning calorimetry. Was discovered the different nature of the influence of highly anisometric nanoparticles CNT's (ratio of length to diameter more than 50) and isometric spherical nanoparticles on the thermal properties of the AE and the thermodynamics of the formation of nanocomposites. Decreasing of the glass transition temperature, the characteristic relaxation time and the fragility of the nanocomposites based on epoxy resin (ER) and carbon nanotubes (CNT's) are the result of incomplete crosslinking of the polymer matrix due to steric barriers in the form of nanoparticles CNT's. High adhesion of aerosil (AE) to the ER increases the glass transition temperature nanocomposites EP–AE, characteristic relaxation time and fragility. It was established that the maximum energy of interaction between the components of the nanocomposites (with mass content nanofiller $w = 0,1–0,3\%$ for ER–CNT's and $w = 0,3–0,4\%$ for ER–AE) corresponds to the saturation of all contacts between polymer and nanofillers.

Key words: epoxy polymer, carbon nanotubes, aerosil, relaxation properties, fragility.