

УДК 541:678.664:544.77:532.125

Структура і властивості

В'язкопружні, теплофізичні та релаксаційні властивості нанопоповнених композитів на основі епоксидного полімеру*В.В. Корсканов, Н.В. Бабкіна, О.О. Бровко, І.Л. Карпова, В.В. Клепко*Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна

Досліджено в'язкопружні і теплофізичні властивості нанокомпозитів (НК) на основі епоксидного полімеру з масовим вмістом карбонатотрубок (КНТ) від 0,05 до 1,00 %. Виявлено наявність двох типів топологічних переходів у НК. Встановлено, що перехід від ізольованих включень до неперервного кластера із частинок КНТ за вмісту $\approx 0,1$ % зумовлює появу порогу електричної провідності, зменшення модуля пружності та підвищення рухливості полімерної матриці. Перехід від неперервного кластера до жорсткого «каркасу» у вигляді агрегатів КНТ за вмісту 0,3–0,5 % приводить до збільшення теплопровідності та модуля пружності.

Ключові слова: епоксидний полімер, карбонатотрубки, в'язкопружні властивості, теплофізичні властивості.**Вступ.**

Карбонатотрубки (КНТ) – ефективні наповнювачі для отримання полімерних нанокомпозитів (НК) завдяки їхнім високим механічним властивостям, унікальним геометричним параметрам (значному співвідношенню довжини і діаметра), високим тепло- та електропровідності [1]. Як полімерні матриці перспективні епоксидні полімери (ЕП), які характеризуються високою термічною стабільністю, значною адгезією до різних матеріалів (металів, скла, кераміки тощо) і широко використовуються як шпаклівки та адгезиви [2].

У попередніх наших роботах у нанокомпозитах на основі ЕП і КНТ було виявлено стрибкоподібні зміни фізико-хімічних властивостей за масового вмісту КНТ від 0,1 до 0,3 %. [3, 4]. Було показано, що у цьому інтервалі концентрацій властивості зумовлюються максимальною енергією термодинамічної взаємодії між полімерною матрицею та КНТ [5].

У відповідності з цим представляло інтерес вивчити термпружні властивості НК, оскільки наявність високомодульного нанопоповнювача (НН) при формуванні нанокомпозитів може збільшити модуль пружності композитного матеріалу, але в той же час він може перешкодити зшиванню полімерної матриці, в результаті чого зменшити модуль пружності НК.

У цій роботі подані результати вивчення впливу КНТ на в'язкопружні, теплофізичні та релаксаційні властивості нанокомпозитів на основі ЕП та КНТ.

Об'єкти та методи дослідження.

Для отримання нанокомпозицій використовували епоксидіановий олігомер (ЕДО) на основі бісфенолу А, з густиною 1150 кг/м^3 за $T=293 \text{ К}$ (торгова марка DER 321 від DOW Chemical). Як отверджувач для ЕДО

був використаний Ролурох Н354 (виробник UPPC (ФРН).

Як нанопоповнювач для приготування НК використовували КНТ з густиною 2100 кг/м^3 , довжиною $1,0\text{--}1,5 \text{ мкм}$ і зовнішнім діаметром 40 нм [6].

Ненаповнені ЕП отримували змішуванням ЕДО з Ролурох Н354 за співвідношення $100 : 52$ вагових частин відповідно. Згідно з технологічними вимогами виробника, зразки формували 24 год. за кімнатної температури [7]. Термічне дозрівання проводили протягом 4-х год. за температури 473 К .

Формування НК проводили суміщенням розрахованої кількості КНТ з ЕДО при активному перемішуванні з наступною обробкою ультразвуком за частоти 44 МГц протягом однієї години. Після додавання Ролурох Н354 та перемішування зразки формували на тефлоновій підкладці за температури 293 К протягом 24 год. Термічне доотвердження проводили аналогічно ЕП.

Таким чином були сформовані зразки ЕП і серії НК з масовим вмістом КНТ від 0,05 до 1,00 %.

Термограми ДСК отриманих НК було отримано в температурному інтервалі $253\text{--}443 \text{ К}$ за швидкості нагрівання 5 К/хв. за допомогою калориметра TA Instruments DSC Q2000.

В'язкопружні властивості НК вивчали у режимі розтягнення за допомогою динамічного механічного аналізатора TA Instruments DMA Q800 в інтервалі температур $295\text{--}440 \text{ К}$. Вимірювання динамічного модуля пружності (E'), модуля механічних втрат (E'') і тангенса механічних втрат ($\text{tg}\delta$) проводили в режимі вимушених синусоїдальних коливань за частоти 10 Гц зі швидкістю нагрівання 2 град/хв.

Електропровідність зразків вимірювали на

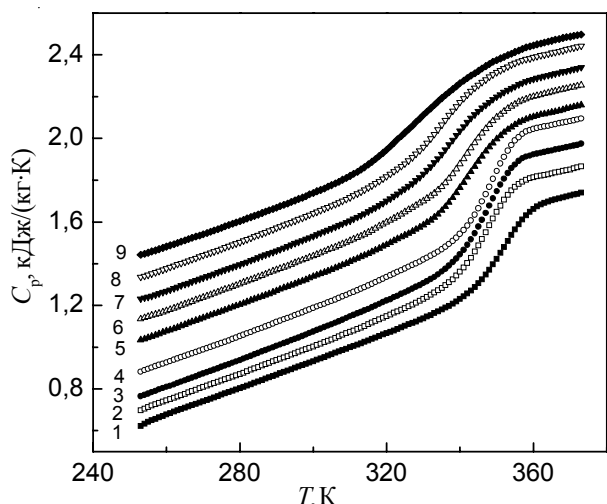


Рис. 1. Термограми ДСК нанокompозитів ЕП/КНТ. Масовий вміст КНТ: 0 (1); 0,05 (2); 0,08 (3); 0,10 (4); 0,20 (5); 0,30 (6); 0,40 (7); 0,50 (8) і 1,00 % (9). Зі зростанням порядкового номера зразка термограми зсунуті по осі ординат одна відносно іншої на 0,1 кДж/(кг·К)

постійному струмі за двоелектродною схемою за температури 293±2 К за допомогою тераомметра Е6-13А.

Коефіцієнт теплопровідності в температурній області 320–470 К вимірювали в режимі неперервного нагрівання за допомогою модернізованого вимірювача теплопровідності ИТ-λ-400 з відносною похибкою, що не перевищує 5 %.

Експериментальні результати та їх обговорення.

Отримані термограми ДСК наведені на рис. 1, розраховані теплофізичні властивості – на рис. 3 та в таблиці.

Поступове зменшення температури склування з 348 до 333 К на термограмах ДСК зі збільшенням вмісту КНТ у НК (рис. 1, 3а) свідчить про “пластифікацію” нанонаповнювачем полімерної матриці. Разом з цим екстремальна поведінка стрибка теплоємності (ΔC_p) з максимумом за $w = 0,1$ % свідчить про те, що структурна топологія ЕП для кожного НК різна. Формально це означає, що, залежно від складу, при формуванні

Таблиця. Теплофізичні та релаксаційні властивості НК

Вміст КНТ, %	ρ , кг/м ³	T_g , К	ΔC_p , кДж/(кг·К)	A' , с	T_0 , К	D
0	1167,0	348,0	0,382	1,33E-13	148,9	8,48
0,05	1167,5	346,5	0,454	9,95E-14	152,3	5,65
0,08	1168,0	346,2	0,510	8,35E-14	151,5	5,63
0,10	1168,0	345,5	0,530	7,25E-14	151,1	5,61
0,20	1169,0	344,5	0,424	7,17E-14	150,6	7,23
0,30	1170,0	342,0	0,420	7,18E-14	151,2	6,69
0,40	1171,0	338,1	0,414	7,24E-14	151,1	7,13
0,50	1172,0	336,0	0,410	7,11E-14	150,8	6,60
1,00	1168,2	333,2	0,339	7,32E-14	151,3	7,20

НК за наявності нанонаповнювача одночасно відбуваються конкуруючі процеси армування та пластифікації.

Для оцінки рухливості полімерних сегментів у НК експериментальні результати обробляли в рамках нелінійної моделі Адама-Гіббса (АГ) [8].

Конфігураційна ентропія кожної термодинамічної системи може бути розрахована як [9] :

$$S_c(T) = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta C_p(T)}{T} dT, \tag{1}$$

де: $\Delta C_p(T_i) = (C_{pe} - C_{pg})_{T_i}$ – різниця теплоємностей у високоеластичному (C_{pe}) та твердому склоподібному станах (C_{pg}) за кожної температури. Фізичний зміст формули (1): S_c – зміна кількості конфігурацій термодинамічної системи після переходу від склоподібного до високоеластичного стану.

Характеристичні часи релаксації структурних перегрупувань при переході від твердого до рівноважного високоеластичного стану отримували з рівняння [9]:

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

де: $\tau_0 = 1 \cdot 10^{-14}$ с – час, що відповідає швидкості розповсюдження фонових у полімерах, $B = 1000$ кДж/кг – найбільш вірогідна величина для полімерів [8].

За фізичним змістом $\tau^{eq}(T)$ – час, необхідний для переходу термодинамічної системи з твердого до високоеластичного стану за цієї температури.

Підставивши у рівняння (1) замість C_{pe} експериментальні значення C_p , а отримані $S_c(T)$ – у рівняння (2) отримаємо характеристичні часи релаксації для досліджуваної термодинамічної системи $\tau(T)$.

Температурна залежність характеристичних часів релаксації досліджених НК наведена на рис. 2.

З рис. 2 видно, що найбільшу молекулярну рухливість (найменше τ) має зразок з масовим вмістом

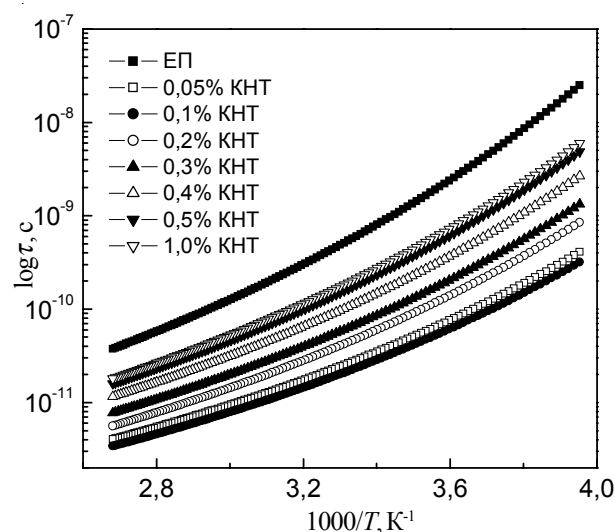


Рис. 2. Температурна залежність характеристичних часів релаксації нанокompозитів. Позначення ті ж, що на рис. 1

КНТ 0,1 %.

У роботах [10, 11] показано, що залежність τ від $1/T$ може бути оброблена в рамках рівняння, подібного до формули Фогеля-Таммана-Фальчера (ФТФ) (рис. 2):

$$\tau(T) = A \exp\left(\frac{DT_0}{T - T_0}\right), \quad (3)$$

де: параметри A та D відповідають мінімуму середньоквадратичного відхилення експериментальних значень залежності τ від $1/T$; D – параметр “крижкості”, що був запропонований Анжелом [11]; T_0 – це температура, за якої під час нагрівання зразка крім коливальних ступенів свободи з’являються додаткові (обертальні). Тобто з’являється конфігураційний внесок у загальну теплоємність.

З аналізу рівнянь (1–3) слідує, що у ряду досліджених НК найвищу молекулярну рухливість (тобто найменші часи релаксації) буде мати зразок з максимальною величиною $S_c(T) \sim \Delta C_p$ (найменшими значеннями

$\tau(T)$), незалежно від абсолютних величин B і τ_0 . На нашу думку, сегментальна рухливість в аморфних полімерах визначає час релаксації за температури склування τ_{Tg} . Для досліджених НК найменші значення τ_{Tg} мають композити із $w = 0,05$ – $0,10$ % (рис. 3б). Розрахунки методом математичного моделювання показали, що саме за цих концентрацій у НК відбувається зміна структурної організації від ізольованих включень КНТ до неперервного кластера КНТ у полімерній матриці [4].

У рівнянні (3) параметр “крижкості” D – це здатність речовини до перегрупувань після різкої зміни температури. Високе значення D означатиме, що зразок “крижкий” і здатен до саморуйнування внаслідок внутрішніх напруг при різкій зміні температури (що перевищує час характеристичний релаксації), а низькі величини D – що зразок здатен до швидких перегрупувань, тобто “не крижкий”. За даними таблиці і рис. 3в найменшу крижкість мають зразки із масовим вмістом КНТ $w = 0,05$ – $0,10$ %.

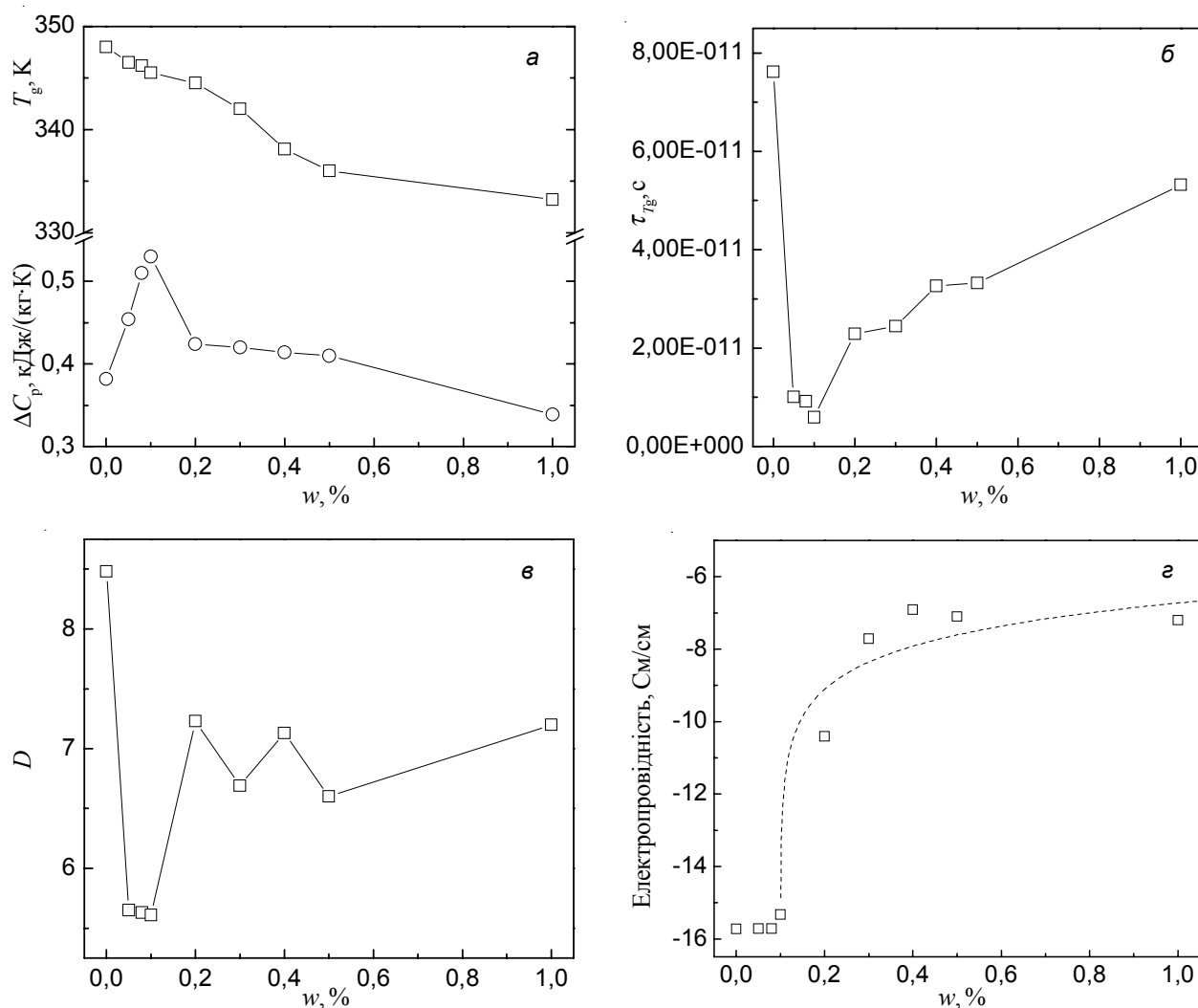


Рис. 3. Концентраційні залежності теплофізичних властивостей і електропровідності НК. Температура склування та стрибок теплоємності при склуванні (а), характеристичні часи релаксації (б), параметр «крижкості» (в), електропровідності (г)

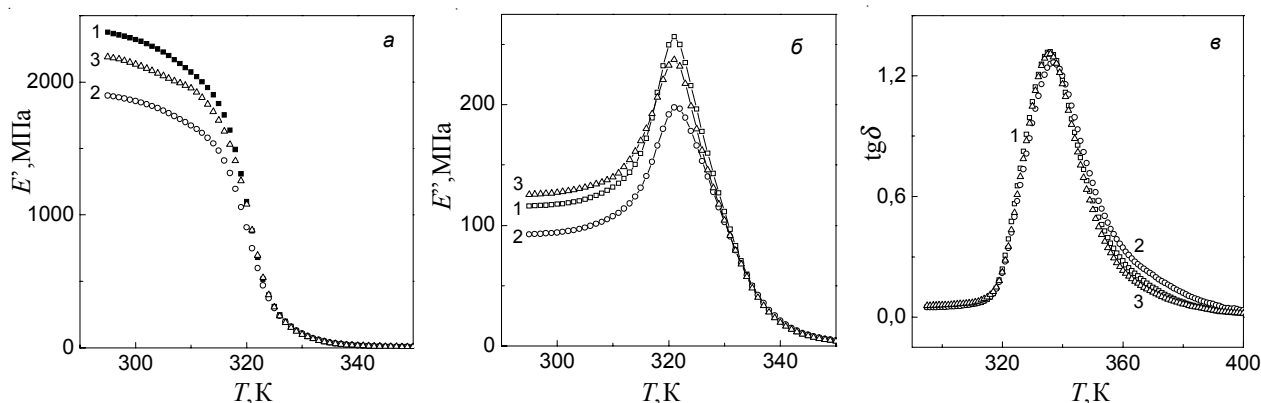


Рис. 4. Температурна залежність модуля пружності (а), модуля механічних втрат (б) і тангенса механічних втрат (в). Масовий вміст КНТ: 0 (1); 0,1 (2); 0,5 % (3)

Отже, отримані результати свідчать про те, що найбільшу сегментальну рухливість і найменшу «крихкість» мають наноккомпозити з масовим вмістом КНТ від 0,05 до 0,10 %. Очевидно, що цим концентраціям відповідає виникнення неперервного кластера із нанотрубок, який зумовлює поріг перколяції електричної провідності (рис. 3з) [3, 4].

Оскільки значних і закономірних змін в'язкопружних властивостей наноккомпозитів від вмісту КНТ не виявлено, на рис. 4 наведені температурні залежності механічних властивостей: динамічного модуля пружності (а), модуля механічних втрат (б) і тангенса механічних втрат (в) тільки для вихідного ЕП (крива 1) і НК із вмістом КНТ 0,1 (крива 2) та 0,5 % мас. (крива 3). Відсутність істотних змін в'язкопружних властивостей НК може бути результатом одночасної дії конкуруючих ефектів пластифікації НК ізольованими нанотрубками за рахунок неповного зшивання ЕП і процесів армування недозшитої полімерної сітки високомодульним нанонаповнювачем [5].

Зменшення модуля пружності (рис. 5а) як у твердому стані (за температури 295 К), так і високоеластичному (за температури 340–350 К) за малого вмісту КНТ ($w \leq 0,1$ %) супроводжується відповідною зміною

теплофізичних властивостей (зменшенням T_g , τ_{Tg} і зростанням ΔC_p) пов'язане з неповним зшиванням ЕП при формуванні НК внаслідок наявності стеричних перешкод у вигляді ізольованих частинок КНТ. За масового вмісту 0,1–0,3 % формується неперервний кластер ізольованих нанотрубок, який підвищує модуль пружності (рис. 5а), загальмовує рухливість (рис. 3б) і зумовлює появу порогу перколяції електричного струму (рис. 3з). За більшої концентрації КНТ (0,3–0,5 %) утворюється неперервний кластер із агрегатів нанотрубок, який приводить до подальшого росту модуля пружності і зумовлює швидке збільшення теплопровідності (рис. 5е).

Відомо, що загальною характеристикою аморфного полімеру є властивість речовини при переході зі склоподібного до високоеластичного стану (температура склування, стрибок теплоємності в процесі склування тощо). Тому будемо вважати, що механічною характеристикою НК (подібно до часів релаксації (рис. 3б)) буде значення модуля пружності за температури склування (E_{T_g}) (рис. 5б).

Наведені на рис. 5 результати свідчать про наявність за концентрацій 0,3–0,5 % жорсткого «каркасу» у вигляді неперервного кластера агрегатів КНТ, який

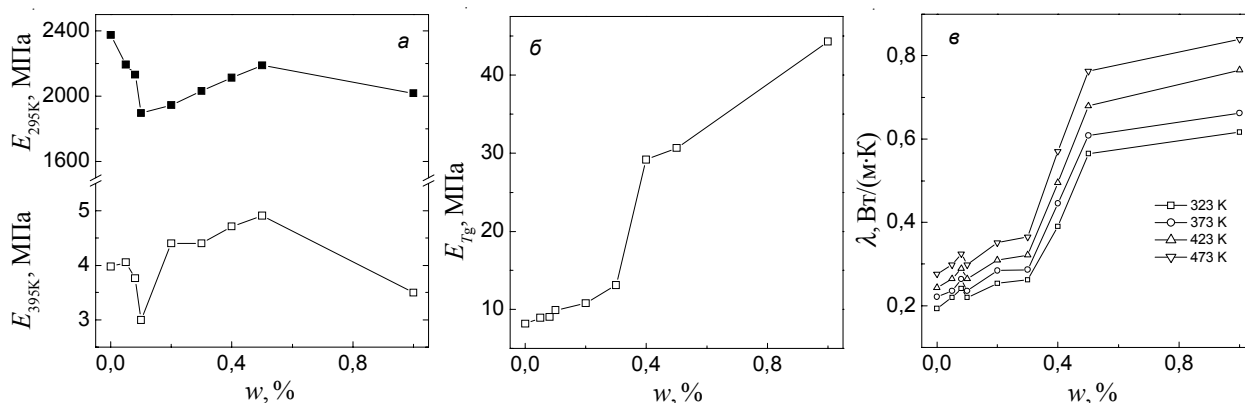


Рис. 5. Концентраційні залежності модуля пружності в твердому (а, крива 1) та високоеластичному станах (а, крива 2), за температури склування (б) та теплопровідності за різних температур (в)

зумовлює швидке збільшення модуля пружності як у склоподібному (*a*), так і високоеластичному стані (*b*) та теплопровідності (*e*) [12]. Подальше збільшення вмісту КНТ порушує взаємнеперервну морфологію НК і приводить до їх мікропоруватості [3].

Висновки.

Отже, сукупність результатів, отриманих незалежними методами дослідження, свідчить про наявність у НК двох типів топологічних переходів. Перехід за масового вмісту НК 0,1 % від ізольованих включень до неперервного кластера частинок КНТ супроводжується

найменшими характеристичними часами релаксації, формуванням більш дефектної сітки, стрімким підвищенням електричної провідності та зменшенням модуля пружності. Топологічний перехід в області концентрацій від 0,3 до 0,5 % пов'язаний з виникненням неперервного «каркасу» у вигляді агрегатів КНТ, що зумовлює швидке збільшення теплопровідності та зростання модуля пружності НК. Результатом таких структурних перетворень є екстремальні значення термopужних, теплофізичних, релаксаційних та електричних властивостей при зміні складу НК.

Література

1. *Pantano A., Modica G., Cappello F.* Multiwalled carbon nanotube reinforced polymer composites // *Materials Science and Engineering*. – 2008. – № 1-2. – P. 222-227.
2. *Ли Х., Невилл К.* Справочное руководство по эпоксидным смолам. / Пер. англ. под ред. Н.В. Александрова. – М.: Энергия, 1973. – 416 с.
3. *Корсканов В.В., Мамуня Є.П., Карпова І.Л. та ін.* Тепло- та електропровідність нанопоповненого епоксидного полімеру // *Полімер. журн.* – 2011. – **33**, № 2. – С. 107–110.
4. *Корсканов В.В., Мамуня Є.П., Бардаш Л.В., Файнлейб А.М.* Електропровідність нанокомпозитов на основі сетчатих полимеров и карбонанотрубок // *Доп. НАН України*. – 2012. – № 12. – С. 111-117.
5. *Усенко А.А., Корсканов В.В., Давиденко В.В. та ін.* Теплофізичні властивості та термодинаміка нанокомпозитів на основі епоксидного полімеру та карбонанотрубок // *Полімер. журн.* – 2011. – **33**, № 4. – С. 234-243.
6. *Лемеш Н.В., Лысенков Э.А., Гомза Ю.П., Клепко В.В. и др.* Структура многослойных углеродных нанотрубок, полученных каталитическим разложением этилена на наночастицах никеля. // *Укр. хім. журн.* – 2010. – **76**, № 5. – С. 29–36.
7. *Диннисен Т., Ташикова Ю., В.* Концепции DOW Chemical при составлении рецептур эпоксидных композитов для применения в гражданском строительстве // *Лакокрасочные материалы и их применение*. – 2007. – № 4. – С. 1-6.
8. *Hutchinson J., Montserrat S., Calvenius Y., Cortes P.* On the application of the Adam-Gibbs equation to the non-equilibrium glassy state // *J. of Non-Crystalline Solids*. – 2002. – Vol. 307-310. – P. 412-416.
9. *Adam G. and Gibbs J.H.* On the Temperature Dependence of Cooperative Relaxation Properties in Glass Forming Liquids // *J. Chem. Phys.* – 1965. – **43**, № 1. – P. 139-146.
10. *Calventus Y., Monterrat S., Hutchinson J.M.* Enthalpy relaxation of non-stoichiometric epoxy-amine resins // *Polymer*. – 2001. – **42**, № 16. – P. 7081-7093.
11. *Angell C.A.* Relaxation in liquids, polymers and plastic crystals – strong/fragile pattern and problems. // *J. Non-Crystal. Solids*. – 1991. – Vol. 131-133. – P. 13-31.
12. *Rahmanian S., Suraya A.R., Shazed M.A., Zahari R., Zainudin E.S.* Mechanical characterization of epoxy composite with multiscale reinforcements: Carbon nanotubes and short carbon // *Materials & Design*. – 2014. – Vol. 60. – P. 34-40.

Надійшла до редакції 24 листопада 2014 р.

Вязкоупругие, теплофизические и релаксационные свойства нанонаполненных композитов на основе эпоксидного полимера

В.В. Корсканов, Н.В. Бабкина, А.А. Бровко, И.Л. Карпова, В.В. Клепко

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

Исследованы вязкоупругие и теплофизические свойства нанокompозитов (НК) на основе эпоксидного полимера с массовым содержанием карбонанотрубок (КНТ) от 0,05 до 1,00 %. Обнаружено наличие двух типов топологических переходов. Установлено, что переход от изолированных включений к непрерывному кластеру из частиц КНТ при содержании 0,1 % обуславливает стремительный рост электрической проводимости, уменьшение модуля упругости и повышение подвижности полимерной матрицы. Переход от непрерывного кластера к жесткому «каркасу» в виде агрегатов КНТ при содержании 0,3–0,5 % приводит к увеличению теплопроводности и модуля упругости.

Ключевые слова: эпоксидный полимер, карбонанотрубки, вязкоупругие свойства, теплофизические свойства.

Viscoelastic, thermophysics and relaxation properties of the nanofilled composites based on epoxy polymer

V.V. Korskanov, N.V. Babkina, A.A. Brovko, I.L. Karpova, V.V. Klepko

Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine
48, Kharkivs'ke shose, Kyiv, 02160, Ukraine

The viscoelastic and thermophysics properties of the nanocomposites (NC) based on epoxy resin (ER) and carbon nanotubes (CNT's) with mass fraction (w) from 0,05 to 1,00 % was investigated. Was discovered the two types of the polological transitions. It is found that the transition from isolated inclusions in a continuous cluster of particles at CST $w \approx 0,1$ % leads to a rapid increase of the electrical conductivity, the decrease of the elastic modulus of the matrix and increase of mobility of polymer matrix. The transition from cluster to continuous rigid "frame" in the form of aggregates CST's when $0,3 \% \leq w \leq 0,5$ % leads to an increase in the thermal conductivity and modulus of elasticity.

Key words: epoxy polymer, carbon nanotubes, viscoelastic properties, thermophysics properties.