

УДК 667.64:678.026

П.Стухляк¹, докт.техн.наук; М.Митник¹, канд.техн.наук;
К.Мороз¹, канд.техн.наук; Л.Сартинська², канд.техн.наук

¹Тернопільський національний технічний університет імені Івана Пулюя

²Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М.Францевича НАН України

ТЕПЛОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОЕПОКСИКОМПОЗИТІВ ІЗ УРАХУВАННЯМ ВМІСТУ НАПОВНЮВАЧІВ

Резюме. Композитні матеріали на основі термореактивних полімерів завдяки комплексу фізико-механічних та експлуатаційних характеристик широко використовують в усіх галузях промисловості України для захисту обладнання від корозії та зношування. Проте слід зазначити, що низькі показники теплофізичних властивостей композитів на основі епоксидного олігомера значно звужує область їх застосування. У роботі запропоновано для способу гідродинамічного суміщення компонентів використати модифікування епоксидного олігомера наночастками з метою підвищення теплопровідності. Дослідженнями встановлено, що використання наночасток у гомеопатичних концентраціях ($\ll 1\%$) підвищує теплопровідність у 1,3–1,6 рази у порівнянні з більш дисперсними наповнювачами за рахунок зменшення теплового опору на межі поділу фаз за рахунок виникнення зовнішніх поверхневих шарів. Слід зауважити, що такі композиції можуть бути використані у якості зв'язувача для різних функціональних матеріалів і покриттів на їх основі.

Ключові слова: епоксикомпозит, наночастки, теплопровідність, теплостійкість.

P.Styhlyak, M.Mytnyk, K.Moroz, L.Sartynska

THERMOPHYSICAL PROPERTIES OF NANO EPOXY COMPOSITES TAKING INTO ACCOUNT THE FILLERS COMPOSITION

Summary. Due to the complex of physical, mechanical and operational characteristics, composite materials based on thermosetting polymers are widely used in all industries of Ukraine for protection of equipment from corrosion and wear. However, it should be noted that the poor performance of thermal properties of composites based on epoxy oligomers significantly narrows the sphere of their application. To improve the thermal conductivity of composites the hydrodynamic method of components combining with nanoparticles is proposed. As a filler a mixture of nanopowders of different physical and chemical nature in the following proportions 80% Si_3N_4 + 5% Y_2O_3 + 5% Al_2O_3 + 10% B_4C were used. Experimental samples were made without ultrasonic treatment. It is shown that the dynamics of change in conductivity is similar for both materials based on nanofillers and for materials based on conventional fillers, such as pyrogenic silicon dioxide (aerosil), aluminum oxide, chromium oxide, with a dispersion of 30–100 microns. Research has found that the use of nanoparticles in homeopathic concentrations ($\ll 1\%$) increases the thermal conductivity in about 1,3–1,6 times, compared with more dispersed fillers, by reducing the thermal resistance at the boundary of phase separation due to the external surface layers. Decrease in thermal conductivity of materials with increasing of nanoparticles concentration in the matrix is testified. This result is explained by the difference in thermal expansion coefficient of polymer matrix and nanoparticles and by the increasing of mobility in the lateral segments of macromolecules. The obtained results are confirmed by the results of research of the heat resistance of the epoxycomposites. Increase in heat resistance of materials is explained by the best outlet of the thermal energy from the surface of the material, which perceives a static load, in the amount of material and, accordingly, an uniform distribution of the stress strain. It should be noted that the compositions of this kind can be used as binders for various functional materials and coatings.

Key words: epoxycomposite, nanoparticles, thermal conductivity, heat resistance.

Умовні позначення:

T_c – температура склування;

M_c – молекулярна маса ділянок між зшивками;

λ – теплопровідність.

Постановка проблеми. Значення теплопровідності та теплостійкості визначають умови експлуатації матеріалів. З іншого боку, характер зміни теплофізичних властивостей полімерів як при низьких, так і при високих температурах дає можливість оцінити структурні параметри сформованих матеріалів. На відміну від інших конструкційних матеріалів, полімери мають низьку теплопровідність ($\lambda=0,1-0,3$ Вт/м·К), що може, за певних умов, спричиняти накопичення потенційної енергії у виробках при дії знакозмінних фрикційних навантажень і, як наслідок, їх завчасне руйнування чи інтенсивне зношення.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Для створення полімерів з підвищеною теплопровідністю у полімерну матрицю вводять металеві порошки та їх сполуки. На ранніх етапах, зміцнення термореактивних матриць дисперсними частками, ставили за мету зменшення термічної усадки на стадії отримання матеріалу і зниження коефіцієнта термічного розширення кінцевих матеріалів, для підвищення твердості та зносостійкості покриттів, досягнення необхідних електричних або магнітних властивостей тощо. Переважно використовували наповнювачі з розміром 5–100 мкм і вмістом 10–80% по масі полімерної матриці. Такий метод виявився малоефективним при середніх ступенях наповнення. Підвищення ступеня наповнення погіршує інші експлуатаційні характеристики та збільшує питому масу полімерного матеріалу [1]. Сьогодні основну увагу приділяють адгезійній взаємодії часток наповнювача з матрицею та їх поверхневій обробці з метою підвищення механічних властивостей та запобігання утворення агломератів при гідродинамічному суміщенні компонентів, причому значну увагу приділяють при використанні нанопорошків. Не зважаючи на високі показники фізико-механічних характеристик таких матеріалів, вони мають низьку теплопровідність, що суттєво обмежує область застосування.

Одним із перспективних шляхів підвищення теплопровідності аморфних полімерних матеріалів, до яких відносять епоксидні смоли, є наповнення вихідних матриць наночастками різної фізичної та хімічної природи. Автори [2] стверджують, що введення технічного вуглецю підвищує теплопровідність технічних гум приблизно у 2 рази порівняно із вихідними каучуками. Завдяки високому значенню відношення питомої поверхні до об'єму (S/V) модифікування наночастками, навіть при незначних ступенях наповнення, дозволяє підвищити тріщиностійкість, ударну в'язкість, міцність при знакозмінних навантаженнях та інші експлуатаційні характеристики [3–6].

Метою роботи є дослідити вплив модифікації епоксидного олігомера наночастками на теплофізичні властивості композитів.

Постановка завдання. Наповнення полімерних матриць наночастками проводять, в основному, при дії ультразвукових коливань з метою уникнення агрегації часток, проте така обробка утруднена у виробничих умовах, оскільки потребує додаткових фінансових та енергетичних витрат. Тому перспективним є розроблення технології отримання таких матеріалів із застосуванням відомого методу гідродинамічного суміщення компонентів при формуванні наноматеріалів.

Об'єктом дослідження вибрано епоксидний олігомер марки ЕД-20 (ГОСТ 10587-84). Для зшивання епоксидного олігомера використано затверджувач поліетиленполіамін (ТУ 6-05-241-202-78). Зразки формували методом гідродинамічного суміщення компонентів без обробки ультразвуком. Для отримання необхідних концентрацій та з метою виключення похибки при зважуванні наночасток, виготовляли концентрат на основі 100 г ЕД-20 та 0,05 г наповнювача. Далі за текстом уміст наповнювача наведено у грамах на 100 грамів епоксидного олігомера.

Теплопровідність досліджували на приладі ИТ- λ -400, який призначений для дослідження температурної залежності теплопровідності твердих матеріалів у режимі монотонного нагрівання на основі методу динамічного калориметра. Характеристики приладу наведено у табл.1.

Таблиця 1

Технічні характеристики приладу ИТ-λ-400

Діапазон виміру теплопровідності λ , Вт/(м·К)	від 0,1 до 5
Температурний діапазон виміру теплопровідності, °С	-100 – +400
Діаметр випробуваного зразка, мм	15±0,3
Висота зразка, мм (залежно від очікуваного значення)	від 0,5 до 5
Тривалість вимірів у всьому температурному діапазоні, год	не більше 2,5
Межа основної похибки виміру теплопровідності, %	±10

Блочні зразки для дослідження теплопровідності отримували вільною заливкою в пресформи при температурі 293÷298°К. Формоутворюючі поверхні виготовляли із політетрафторетилену (фторопласт-4 ГОСТ 10007-78).

Затвердження зразків здійснювали при температурі 293÷298°К протягом 24 год., після чого їх додатково термообробляли протягом 2 год. при 393°К з наступною механічною обробкою для надання їм необхідної форми та розмірів. Для покращення теплового контакту між зразком і вимірювальною коміркою використовували теплостійке силіконове мастило ПФМС-4 ТУ 6-02-917-74. Коефіцієнт варіацій результатів вимірювань становив 10% при коефіцієнті Стьюдента 0,90. Теплостійкість (за Мартенсом) матеріалів визначали згідно з ГОСТом 21341-75. Як наповнювач використано суміш нанопорошків у такому співвідношенні: 80% Si_3N_4 +5% Y_2O_3 +5% Al_2O_3 +10% B_4C .

Результати дослідження. У роботі досліджено вплив модифікації епоксидного олігомера наночастками методом гідродинамічного суміщення компонентів на теплопровідність та теплостійкість матеріалів.

Аналіз отриманих результатів (рис.1., табл.2) показав, що наповнення епоксидного олігомера наночастками, навіть у «гомеопатичних» (0,001÷0,02%) концентраціях дозволяє у широких межах регулювати параметри теплопровідності матеріалів.

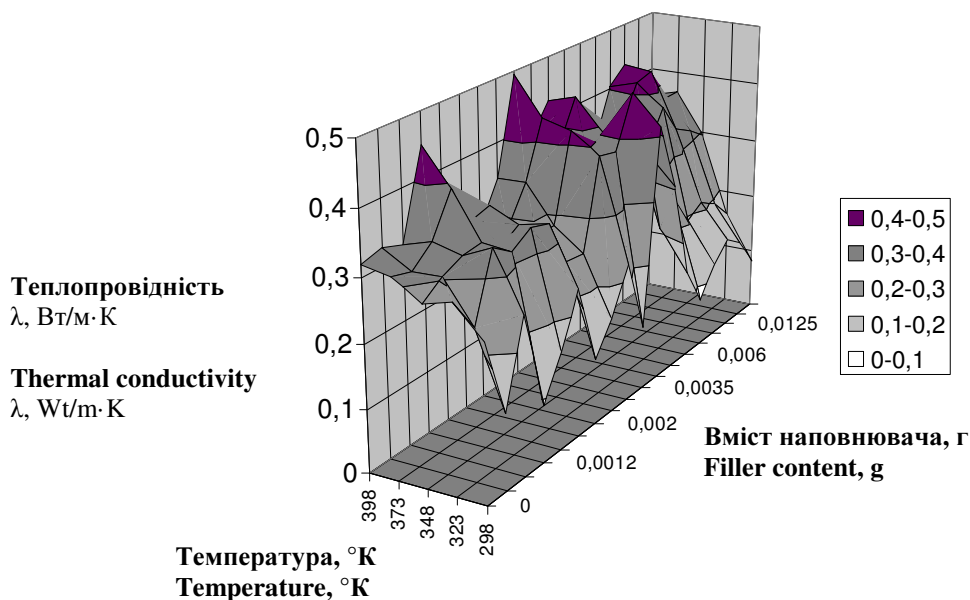


Рисунок 1. Поверхня відклику залежності теплопровідності наноепоксикомпозиту від вмісту наповнювача та температури

Figure1. Response surface of thermal conductivity of nanoeoxycomposites depending on the filler content and temperature

Для немодифікованої епоксидної матриці при $t=298^{\circ}\text{K}$, $\lambda=0,246$ і зменшується залежно від вмісту наповнювача, а саме від 0,0005 до 0,0035 та від 0,006 до 0,02 г на 100 г ЕД-20. Для матеріалу на основі 0,004÷0,005 г. наповнювача спостерігали зростання теплопровідності у 1,24÷1,7 раза відповідно до $\lambda=0,306\div 0,416$.

Таблиця 2

Залежність теплопровідності наноепоксикомпозиту від вмісту наповнювача та температури

Вміст наповнювача (г) на 100г ЕД-20	Теплопровідність λ , Вт/мК				
	Температура, $^{\circ}\text{K}$				
	298	323	348	373	398
0	0,246	0,294	0,281	0,311	0,318
0,0005	0,120	0,237	0,303	0,301	0,327
0,001	0,250	0,339	0,318	0,330	0,316
0,00125	0,091	0,317	0,321	0,394	0,450
0,0015	0,156	0,338	0,299	0,331	0,386
0,00175	0,236	0,328	0,317	0,339	0,228
0,002	0,105	0,253	0,284	0,288	0,283
0,0025	0,153	0,249	0,284	0,346	0,344
0,003	0,224	0,389	0,421	0,434	0,494
0,0035	0,103	0,382	0,373	0,376	0,382
0,004	0,416	0,464	0,391	0,442	0,429
0,005	0,306	0,354	0,287	0,293	0,347
0,006	0,144	0,211	0,353	0,213	0,401
0,0075	0,080	0,245	0,326	0,342	0,324
0,01	0,124	0,193	0,381	0,417	0,403
0,0125	0,152	0,211	0,332	0,424	0,430
0,015	0,132	0,194	0,315	0,366	0,347
0,02	0,083	0,161	0,295	0,366	0,354

При підвищенні температури до $t=323^{\circ}\text{K}$ спостерігали збільшення абсолютних показників теплопровідності або їх квазістабільність до концентрації наповнювача у 0,005 г на 100г епоксидного зв'язувача. Зі зростанням концентрації наповнювача в

матриці, теплопровідність матеріалів у такому температурному діапазоні зменшується у $1,2 \div 1,8$ рази відносно до немодифікованої матриці.

Особливий інтерес становить зміна теплопровідності матеріалів при $t=348^\circ\text{K}$. Такі матеріали характеризуються зростанням параметра λ в усьому діапазоні концентрацій. Аналогічні тенденції спостерігали при $t=373^\circ\text{K}$ (окрім матеріалів при вмісті наповнювача у $0,002, 0,0025$ та $0,005, 0,006$ г) та $t=398^\circ\text{K}$ (окрім матеріалів при вмісті наповнювача у $0,00175$ та $0,002$ г). У ненаповненому матеріалі передавання тепла від макромолекули до макромолекули здійснюється, в основному, за рахунок поперечних бічних зшивок, а коливання вільних бокових сегментів не вносять помітного вкладу в теплопровідність матеріалу [7, 8]. Тому використання уявлень про фонони для них не є абсолютно правильним. Проте окремі атоми в полімерах взаємодіють один з одним, тому їх коливання є взаємозв'язаними. Встановлено, що ланки макромолекул також мають власні коливання. При цьому середні відстані дії пружної хвилі в полімерах не є співрозмірними із розмірами ланок макромолекул [9]. У наповненому матеріалі, в основі механізму передавання тепла від макромолекул до часток наповнювача є передавання енергії коливань (фононів) від бокових груп і сегментів до часток наповнювача. Згідно з працями [6,10] коефіцієнт теплопровідності λ для аморфних полімерів збільшується з підвищенням температури до температури склування T_c . Теплопровідність сіткових полімерів у склоподібному стані також збільшується при зростанні температури до T_c . У високоеластичному стані динаміка функції λ від температури змінюється залежно від топологічної будови просторової сітки. У густосіткових матеріалах, що знаходяться у високоеластичному стані, коефіцієнт теплопровідності збільшується або залишається квазіпостійним, а у сіткових з $M_c > 2000$ – може зменшуватись. Аналогічні тенденції спостерігали й у досліджуваних епоксикомпозитах. Для ненаповненої матриці коефіцієнт теплопровідності монотонно збільшується від $\lambda=0,246$ ($t=298^\circ\text{K}$) до $\lambda=0,318$ ($t=398^\circ\text{K}$). Монотонне зростання λ спостерігали і у матеріалах із вмістом наночастинок у $0,005, 0,00125, 0,0025, 0,003$ та $0,0125$ г. При вмісті наповнювача у $0,0035 \div 0,005$ г графік залежності $\lambda=\varphi(t)$ має максимум при $t=323^\circ\text{K}$, а при концентрації $0,005 \div 0,02$ г – при $t=373^\circ\text{K}$. Отже, можна стверджувати, що введення наночастинок, навіть у низьких концентраціях ($\ll 1\%$), суттєво впливають на властивості матеріалів, зокрема теплофізичні.

На кривих залежності теплопровідності від вмісту наночастинок при різних температурах (рис.2.) встановлено наявність піків. Зауважимо, що для кожної кривої додатково знайдено параметр достовірності апроксимації (R^2), який знаходиться у межах $0,2 \div 0,6$, що можна пояснити розкидом експериментальних даних у результаті агрегації та седиментації часток наповнювача. Слід зауважити, що формування матеріалів проводили без ультразвукової обробки. Така обробка, в подальшому, дозволить підвищити точність отриманих результатів та значення параметра λ . Як бачимо, отримані залежності корелюють між собою. Слід зазначити, що при збільшенні температури теплопровідність матеріалів зростає. Такі результати добре узгоджуються із основними положеннями класичної теорії теплопровідності полімерів. Піки спостерігали для матеріалів із вмістом наночастинок у $0,0005 \div 0,001$ г та у $0,003 \div 0,005$ г на 100 г ЕД-20. Отримані експериментальні результати, на нашу думку, можна пояснити зростанням на межі поділу фаз як атомарної, так і молекулярної взаємодії. Очевидно, в такому випадку, наявність наночастинок в матеріалі змінює його структуру та властивості граничних шарів.

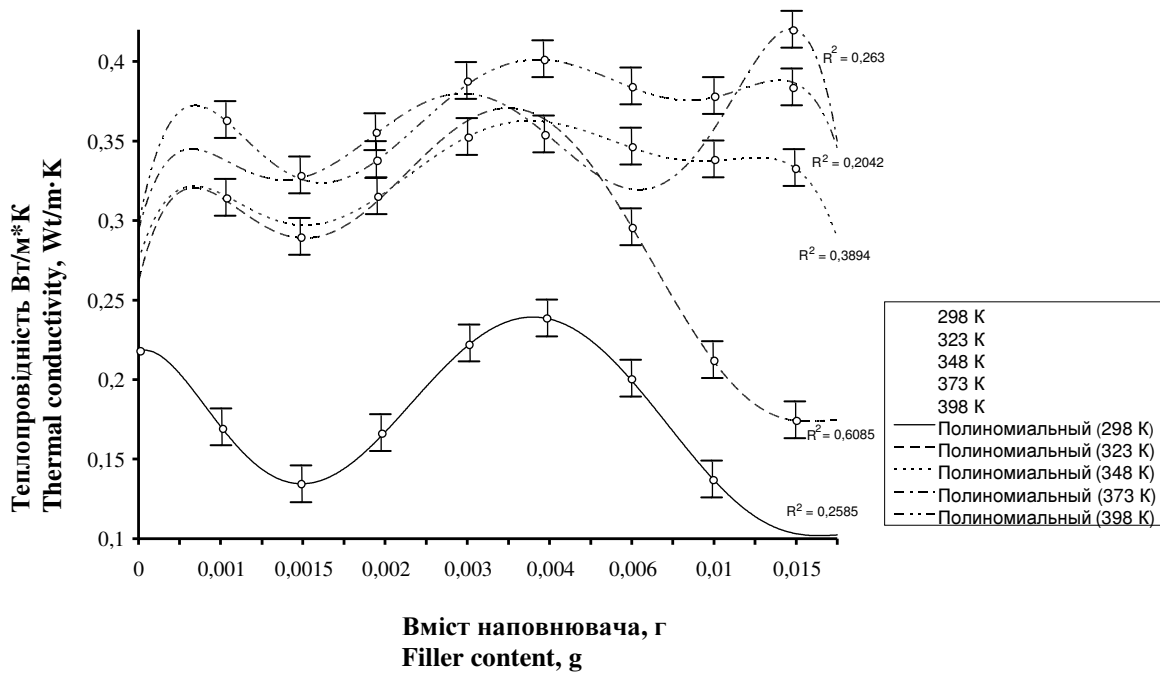


Рисунок 2. Ізотермічна залежність зміни теплопровідності композитів від вмісту наночастинок

Figure 2. Isothermal dependence of the thermal conductivity of the composite on the nanoparticles content

Динаміка зміни теплопровідності аналогічна як для матеріалів на основі нанонаповнювачів, так і для матеріалів на основі звичних наповнювачів, наприклад аеросили, оксид алюмінію, оксид хрому та ін. з розмірами часток 30–100 мкм. Авторами [11] встановлено вплив природи часток та фізико-хімічної взаємодії на межі поділу фаз на теплопровідність епоксикомпозиту.

Показано, що криві залежності теплопровідності від температури для матеріалів на основі оксиду алюмінію дисперсністю 30 мкм (рис.3) і 100 мкм (рис.4) корелюють між собою. Такий ефект можна пояснити тим, що зі зменшення дисперсності часток збільшується їх насипна густина, питома площа поверхні, та, як наслідок, об'єм матеріалу матриці, що знаходиться у стані поверхневих шарів.

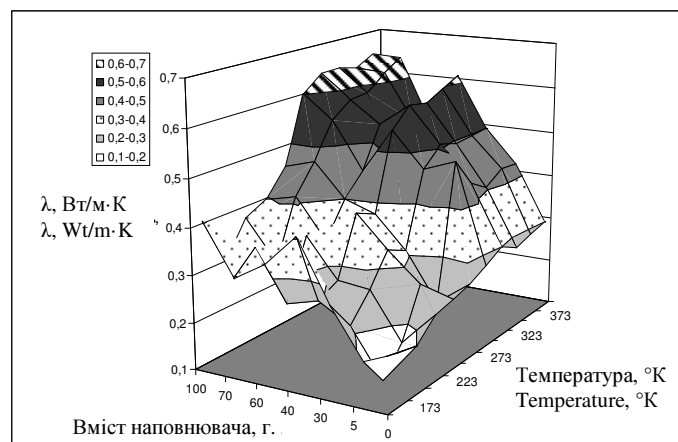


Рисунок 3. Поверхня відклику залежності теплопровідності від умісту наповнювача та температури для композиту, наповненого оксидом алюмінію дисперсністю 30 мкм

Figure 3. Response surface conductivity dependence on the filler content and temperature for composites filled with aluminum oxide (dispersion 30 microns)

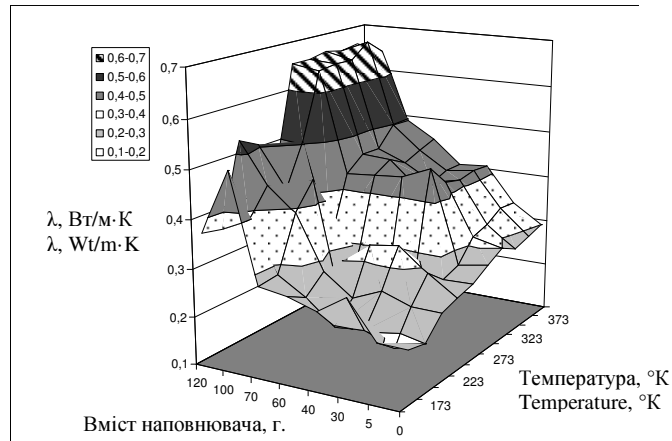


Рисунок 4. Поверхня відклику залежності теплопровідності від умісту наповнювача та температури для композиту, наповненого оксидом алюмінію дисперсністю 100 мкм

Figure 4. Response surface conductivity dependence on the filler content and temperature for composites filled with aluminum oxide (dispersion 100 microns)

Наявність у суміші наночасток різної хімічної природи може призводити до хімічної та хемосорбційної взаємодії на межі поділу фаз. Хімічні зв'язки між поверхнею наповнювача та матрицею сприяють зниженню дефектності граничних шарів і різко зменшують тепловий опір на межі поділу фаз, що значно збільшує коефіцієнт теплопровідності. Проте слід зауважити, що для деяких матеріалів спостерігали зниження коефіцієнта теплопровідності в міру збільшення концентрації у матриці наночасток та при підвищенні температури (див. табл.2). Такий результат можна пояснити як різницею у коефіцієнті теплового розширення матриці та часток нанонаповнювача, так і збільшенням рухливості бокових сегментів макромолекул. Оскільки коефіцієнт температурного розширення матриці на порядок більший від коефіцієнта температурного розширення часток наповнювача, то лінійні розміри матриці зростають швидше. У такому випадку, на межі поділу фаз «полімер–наповнювач» тепловий опір збільшується, оскільки виникають значні напруження розтягу, що погіршує контакт наповнювача та полімеру. Отримані результати при дослідженні на теплопровідність додатково підтверджено дослідженнями теплостійкості наноепоксикомпозитів (рис.5).

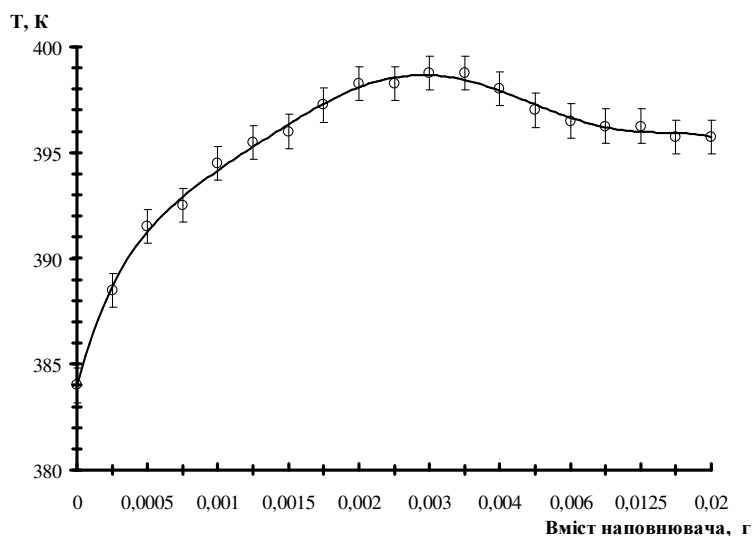


Рисунок 5. Залежність теплостійкості наноепоксикомпозитів від умісту наповнювача

Figure 5. Dependence of the heat resistance of nanoeoxycomposites on the filler content

Як бачимо, максимальною теплостійкістю у $398\div 399^\circ\text{K}$ володіють матеріали із умістом наповнювача у $0,003\div 0,004\text{г}$ на 100г ЕД-20. Такі результати добре узгоджуються із результатами, отриманими на попередніх етапах досліджень. Як бачимо (рис.1,2, табл.2), ці матеріали мають також максимальні значення параметра $\lambda=(0,382\div 0,494)$ при $t>373^\circ\text{K}$. У такому випадку механізм підвищення теплостійкості, на нашу думку, полягає у кращому відведенні теплової енергії із зовнішньої поверхні зразка, котра сприймає статичне навантаження, в об'єм матеріалу та, як наслідок, рівномірному розподілі напружень деформації. При дослідженні теплофізичних властивостей нанополімеркомпозитів необхідно враховувати їх специфіку, яка, в першу чергу, полягає у:

- ступені зшивання матриці, у тому числі й фізичної природи;
- гнучкості молекулярних ділянок та молекулярної рухливості;
- формі та розмірах часток;
- дефектності структури.

Без детального аналізу вказаних параметрів неможливо детально описати механізм впливу наночастинок на властивості матеріалів. Такі дослідження планується провести нами у майбутньому.

Висновки. Результатами теплофізичних досліджень встановлено вплив наночастинок на теплофізичні властивості епоксикомпозитів. Встановлено, що при співвідношенні компонентів у діапазоні $0,003\div 0,004$ г нанонаповнювача на 100 г зв'язувача теплопровідність матеріалів зростає у $1,3\div 1,7$ раза у діапазоні температур $298\div 398^\circ\text{K}$ порівняно з ненаповненою матрицею. Вказаний параметр становить $\lambda=0,306\div 0,416$. Отримані результати підтверджено результатами дослідження теплостійкості. Для матеріалів із оптимальним співвідношенням компонентів теплостійкість по Мартенсу становить $T=398\div 399^\circ\text{K}$ (для ненаповненої матриці – $T=384^\circ\text{K}$). Слід зауважити, що при концентраціях $0,0005\div 0,02$ г нанонаповнювача на 100 г зв'язувача теплопровідність (крім оптимального співвідношення $0,003\div 0,004$ г) менша, ніж для ненаповненого зв'язувача. У подальшому плануємо дослідження комплексного впливу нанонаповнювачів та силових полів на властивості епоксикомпозитів.

Conclusions. The impact of nanoparticles on thermal properties of epoxycomposites is established according to the results of thermal research. The ratio of components in the range of $0,003\div 0,004$ g of nanofiller per 100g of oligomer thermal conductivity of the materials was found to increases in $1,3\div 1,7$ times in the temperature range of $298\div 398^\circ\text{K}$, compared to the unfilled matrix. The specified parameter is $\lambda=0,306\div 0,416$. The obtained results are confirmed by the results of research of heat resistance. For materials with optimum ratio of components the heat resistance by Martens is $T=398\div 399^\circ\text{K}$ (for unfilled matrix – $T=384^\circ\text{K}$). It should be noted that at the concentration of $0,0005\div 0,02$ g of nanofiller per 100 g of oligomer the thermal conductivity (except optimal ratio of $0,003\div 0,004$ g) is less than for the unfilled matrix. The research of complex influence of nanoparticles and force fields on the properties of epoxycomposites are planned to be continued.

Список використаної літератури

1. Айбиндер, С.Б., Влияние наполнителей на теплофизические, механические и антифрикционные свойства полимеров [Текст] / С.Б. Айбиндер, Н.Г. Андреева // Изв. АН Лат. ССР. Сер. физ. и техн. наук. – 1983. – № 5. – С. 3–18.
2. Пономарев, А.Н. Технологии микромодификации полимерных и неорганических композиционных материалов с использованием наномодификаторов фуллероидного типа [Текст] / А.Н. Пономарев // Труды международной конференции ТПКММ, Москва, 27 – 30 августа 2003 г. – С. 508 – 518.
3. Магомедов, М.Р. Структурный анализ процесса стеклования дисперсно-наполненных

- нанокompозитов на основе эпоксидного полимера [Текст] / Г.М. Магомедов, М.Р. Магомедов, Г.В. Козлов // Материаловедение. – 2011. – №3. – С. 52–55.
4. Влияние активных углеродных наночастиц (астраленов) на структуру и свойства эпоксидноволачного композита [Текст] / В.М. Юдович, М.Е. Юдович, А.Н. Пономарев, А.М. Тойкка // Нанотехнологии функциональных материалов (НФМ–10). Труды междунар. научно-техн. конф. – Санкт-Петербург. – 2010. – С. 522.
 5. Новиковский, Е.А. Исследование упруго-прочностных характеристик эпоксидного связующего модифицированного углеродными наночастицами неупорядоченной структуры [Текст] / Е.А. Новиковский, Е.С. Ананьева // Ползуновский альманах. – 2009. – №2. – С. 144–145.
 6. Бартнев, Г.М. Физика и механика полимеров [Текст] / Г.М. Бартнев, Ю.В. Зеленев. – М.: Высшая школа, 1983. – 392 с.
 7. Клеменс, П. – В кн.: Физика низких температур; пер. с англ; под. ред. А.И.Шальникова. – М.: Издательский центр «Издательство «ИЗДАТЕЛЬСТВО», 1959. – 250 с.
 8. Чернин, И.З. Эпоксидные полимеры и композиции [Текст] / Ф.М. Смехов, Ю.В. Жердев. – М.: Химия, 1982. – 232 с.
 9. Кобеко, П.П. Аморфные вещества [Текст] / П.П. Кобеко. – Л., 1952.
 10. Технические свойства полимерных материалов: Уч.-справ. пос. [Текст] / В.К. Крыжановский, В.В. Бурлов, А.Д. Паниматченко, Ю.В. Крыжановская. – СПб.: Профессия, 2003. – 240с.
 11. Стухляк, П. Вплив фізико-хімічної взаємодії між компонентами системи епоксикompозиту на його теплопровідність [Текст] / П. Стухляк, М. Митник, Ю. Кашуба // Вісник ТНТУ. – 1998. – №4. – С. 146–150.

Отримано 15.11.2013