

УДК: 678:541.64:539.3

Малежик П.М.¹, Шут М.І.¹, Січкара Т.Г.¹, Лазаренко М.М.², Шут А.М.³

¹ Національний педагогічний університет імені М.П. Драгоманова

² Київський національний університет імені Тараса Шевченка

³ Київський національний університет технологій та дизайну

E-mail: petko@i.ua

Анізотропія теплофізичних властивостей вуглецевонаповнених епоксидних композитів, сформованих в магнітному полі.

Проведені дослідження питомої теплоємності ненаповненого та наповненого багатошаровими вуглецевими нанотрубками епоксидного полімеру ЕД-20, отверженого у постійному магнітному полі (ПМП). Показано, що ПМП впливає на температурну залежність теплоємності, простежується її анізотропія. Виявлено вплив напрямку дії магнітного поля для зразків отверджених вздовж і впоперек ПМП порівняно з контрольними зразками на процеси релаксації як у склоподібному, так і у високоеластичному стані.

Вступ. Використання магнітних полів є ефективним засобом модифікації полімерних композитних матеріалів [1]. За дії магнітного поля на етапі отвердження відбувається впорядкування структури та формування фізико-механічних властивостей епоксидних систем, зокрема, це дозволило отримати композити з новими функціональними властивостями [2, 3]. Однак, поряд з досить вивченим впливом ПМП на механічні характеристики [2], залишається не з'ясованим характер його дії на теплофізичні властивості епоксидних полімерів.

В даній роботі ставилося за мету дослідити вплив магнітного поля на питому теплоємність структурованих в ПМП епоксидних компаундів, наповнених багатошаровими вуглецевими нанотрубками.

Експериментальна частина. Для виготовлення зразків досліджуваних полімерів були використані: епоксидно-діанова смола ЕД-20 (ГОСТ 10577-84, виробник Росія), отверджувач поліетиленполіамін (ПЕПА), багатошарові вуглецеві нанотрубки (діаметр 15-20 нм, густина 2.05 г/см³) виробництва ТОВ „Спецмаш” (м. Київ). Вміст наповнювача становив 0.5 % об. Модифіковані зразки перебували у полі потужного електромагніту радіоспектрометра РЭ-1351 при напруженості поля $4 \cdot 10^5$ А/м протягом 4 годин у паралельному та перпендикулярному напрямках до вектора напруженості ПМП. Даний режим приготування композицій був таким же, як і у [2].

Для визначення питомої теплоємності в інтервалі температур 74 – 493 К використовували диференціальний скануючий калориметр [4].

Відносна похибка при дослідженні теплоємності становила $\varepsilon = \pm 2.5$ %.

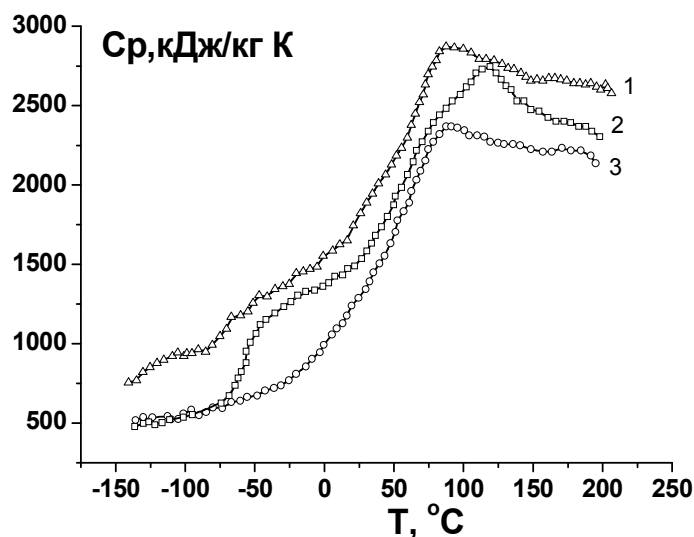


Рис. 1. Температурна залежність питомої теплоємності ЕП ненаповнених ЕП: 1 – паралельно вектору напруженості ПМП; 2 – поперечно до вектора напруженості ПМП; 3 – сформованих в звичайному режимі.

Результати та їх обговорення. Аналіз експериментально отриманих температурних залежностей питомої теплоємності (рис.1) в ненаповнених ЕП отверджених в ПМП поперек силових ліній (крива 2) і вздовж силових ліній напруженості (крива 1) та вихідного зразка (3) виявив наступне.

Для вказаних кривих характерним є те, що незалежно від передісторії температура головного α -процесу в зразках виявилася для всіх них однаковою і досить низькою. Це вказує на часткову незавершенність процесу отвердження ЕП. З порівняння температурних залежностей питомої теплоємності для контрольних зразків ненаповненого і наповненого, видно (рис. 3), що наповнювач дещо знижує значення питомої теплоємності C_p , це простежується на всьому інтервалі температур, а також вплив наповнювача (0.5% БВНТ) відмічається появою переходу в області β – процесу (-20 °C).

Чітко виявляється дія ПМП у вигляді підвищення значень питомої теплоємності до 30% в області низьких температур ($-120 \dots -50$ °C). Далі на кривій композита, отвердженого поперечно до вектора напруженості ПМП поблизу температури -50 °C прослідковується скачкоподібний релаксаційний перехід β – процесу, внаслідок чого значення C_p наближається до відповідного значення в зразку, орієнтованого вздовж силових ліній ПМП.

Тільки в інтервалі температур 100 - 200 °C помітно суттєве розходження значень C_p – до 20%. Можна стверджувати, що під впливом ПМП під час отвердження сформувалися певні елементи зшивки, розмороження рухливості яких позначилися на поведінці β – процесу.

Відомо [5], що за релаксаційний β – процес відповідає спільна для всіх епоксидних смол частина молекули. Можливо, цей релаксаційний процес з енергією активації близькою 50 кДж/моль обумовлений рухливістю оксифірного фрагменту ланцюга (рис 2).

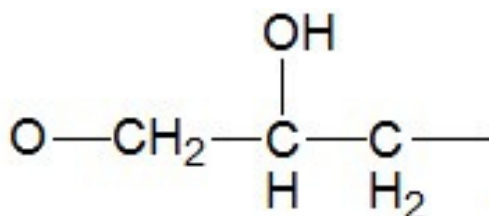


Рис. 2. Оксифірний фрагмент.

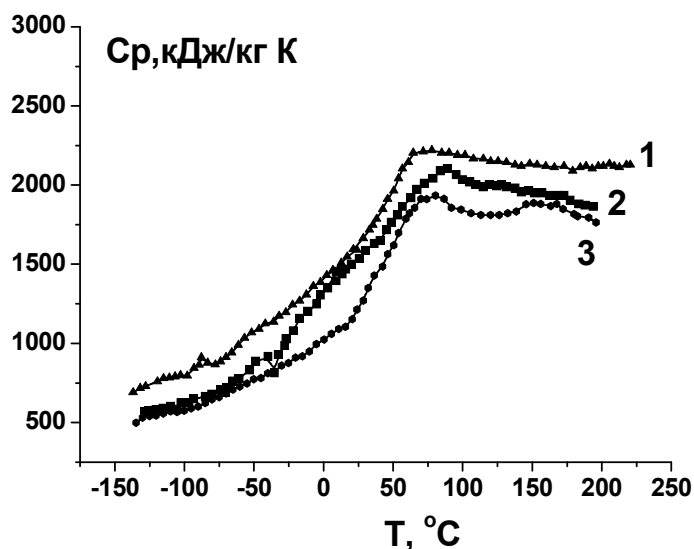


Рис. 3. Температурна залежність питомої теплоємності ЕП, наповнених 0.5% БВНТ: 1 – паралельно вектору напруженості ПМП, 2 – поперечно до вектора напруженості ПМП; 3 – сформованих в звичайному режимі.

За даними роботи [6], збільшення зшивання епоксидного полімеру за рахунок зменшення молекулярної маси олігомера або функціонального аміна призводить до значного збільшення T_{β} . Оскільки максимум β – переходу лежить в області склоподібного стану, то його визначення не викликає доотвердження полімеру, яке відбувається при нагріванні недоотвердженого полімеру до температури вищої за температуру склування. Отже, якщо вказаний вище β – перехід віднести до руху оксифірного фрагменту основного ланцюга молекули, то підвищення T_{β} може бути пов'язане з загальним зменшенням рухливості ланцюгу при збільшенні густини зшивання.

На температурних кривих питомої теплоємності ЕП наповнених 0.5% БВНТ (рис.3) спостерігається наступне: в контрольних зразках температура β – переходу підвищилася до 20°C, тоді як в композиті, отвердженому в ПМП поперечно вектору напруженості T_{β} підвищилася тільки до -20°C. Подібні переходи відсутні на температурних кривих контрольного ненаповненого зразка та наповненого і ненаповненого орієнтованих під час отвердження вздовж силових ліній магнітного поля.

Для вивчення впливу ПМП на теплофізичні характеристики була введена кількісна оцінка анізотропії питомої теплоємності – ступінь анізотропії:

$$\varpi_m = \frac{C_{p \max}}{C_{p \min}},$$

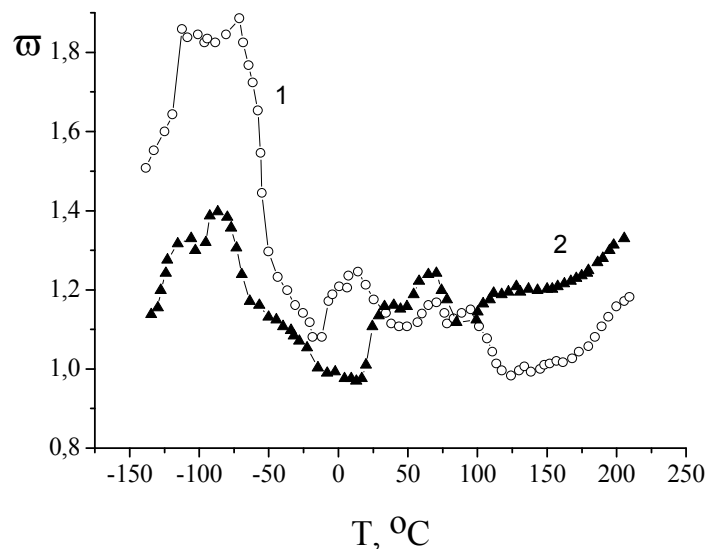


Рис. 4. Температурна залежність ступеня анізотропії питомої теплоємності ЕП ненаповнених (1) та наповнених 0.05% БВНТ (2), сформованих в ПМП.

де $C_{p\min}$, $C_{p\max}$ – питомі теплоємності в зразках отверджених у ПМП і, відповідно, орієнтованих поперек та вздовж вектора напруженості магнітного поля.

Прояви анізотропії питомої теплоємності в отверджених у ПМП, як ненаповнених так і наповнених епоксидних полімерах (рис.4), безумовно свідчать про вплив магнітного поля на процес полімеризації в певних напрямках щодо вектора напруженості поля. Це також підтверджується результатами попередніх досліджень [2,6], при дослідженні пружних та оптико-механічних характеристик, отверджених в ПМП епоксидах.

Проте, в даному випадку відмінним є те, що найбільше значення анізотропії питомої теплоємності спостерігається для зразків отверджених вздовж напрямку магнітного поля, а не поперек. Це можна пояснити вищою молекулярною рухливістю макромолекул, порівняно зі зразками, отвердженими впоперек напрямку магнітного поля, в яких молекулярна рухливість значно зменшується, внаслідок зростання густини зшивання епоксидної сітки [7]. Для зразків наповнених багатотрубовими вуглецевими нанотрубками, ступінь анізотропії має дещо менше значення, в порівнянні з ненаповненими, що можна пояснити відсутністю орієнтації нанотрубок [8] під дією постійного магнітного поля і зниженням орієнтації елементів епоксидної матриці.

Висновки.

Проведені дослідження показали можливість в певних межах змінювати питому теплоємність епоксидного полімеру, формуючи його в ПМП. Набута анізотропія має ознаки ортотропії з чіткою орієнтацією осей відносно напрямку магнітного поля. Наявність анізотропії питомої теплоємності свідчить про вплив магнітного поля на величину густини зшивання в певних напрямках щодо вектора напруженості поля.

Література:

1. *Родин Ю.П.* // Механика композитных материалов. – 1991. - №3. – С.490 – 503.
2. *Зазимко Н.М., Малержик П.М., Сичкар Т.Г.* Дослідження впливу параметрів постійного магнітного поля на пружні властивості отверджених епоксидних полімерів // Наукові вісті. Науково-технічний журнал Національного технічного університету України „Київський політехнічний інститут”. –2009. – № 2(64). – С. 122-128.
3. *Малержик П.М., Шут М.І., Сичкар Т.Г., Рокицький М.О.* Вплив магнітного поля на оптико-механічні властивості епоксидно-амінних полімерів // Полімерний журнал. – 2012. – Т. 34, № 2. – С. 161-167.
4. *Шут Н.И.* Тепловые процессы и релаксационные явления в полимерах и композициях на их основе: дис. ...докт. физ.-мат. наук: 01.04.19 / Шут Николай Иванович – М., 1989. – 403 с.
5. *Иржак В.И., Розенберг Б.А., Ениколопан Н.С.* Сетчатые полимеры. Синтез, структура, свойства. – М.: Наука, 1979. – 248 с.
6. *Шут Н.И., Сичкар Т.Г., Сташкевич А.Н., Касперский А.В.* Теплоперенос и молекулярная подвижность композитов на основе эпоксидных полимеров // Пластические массы. – 1993. – №5. – С.47-49.
7. *Малержик П.М., Шут М.І., Сичкар Т.Г.* Структурні параметри модифікованих магнітним полем епоксидних систем з амінними отверджувачами / VII Відкрита українська конференція молодих вчених з високомолекулярних сполук: Тези доповідей / Київ, Україна, 15-18 жовтня 2012 р. – С.17
8. *Hamid Garmestani, Marwan S. Al-Haik, K. Dahmen, R. Tannenbaum, Dongsheng Li, Simon S. Sablin, and M. Yousuff Hussaini* Polymer-Mediated Alignment of Carbon Nanotubes under High Magnetic Fields //Advanced Material – 2003. – V.15, №. 22.

Малержик П.М., Шут Н.И., Сичкар Т.Г., Лазаренко М.М., Шут А.М.

Анизотропия теплофизических свойств углеродонаполненных эпоксидных композитов, сформированных в магнитном поле

АННОТАЦИЯ

Проведены исследования удельной теплоемкости ненаполненного и наполненного многослойными углеродными нанотрубками эпоксидного полимера ЕД20, отвержденного в постоянном магнитном поле (ПМП). Показано, что ПМП влияет на температурную зависимость теплоемкости, прослеживается ее анизотропия. Обнаружено влияние направления действия магнитного поля для образцов отвержденные вдоль и поперек ПМП сравнению с контрольными образцами на процессы релаксации как в стеклообразном, так и в высокоэластическом состоянии.

Malezhyk P.M., Shut N.I., Sichkar T.G., Lazarenko M.M., Shut A.M.

**Anisotropy of thermal properties of carbon-filled epoxy composites
formed in a magnetic field**

SUMMARY

The investigation of specific heat capacity of unfilled epoxy resin and filled with ED20 multiwalled carbon nanotubes, prepared in CMF. It is shown that in the temperature curves of the heat capacity clearly traced its anisotropy and influence the direction of the magnetic field on the relaxation processes in the glassy and in the rubbery state, for samples prepared along and crosswise CMF in comparison with control samples.