

УДК 678.66.022.536.2

Січкач Т. Г., Василенко С. Л., Тульженкова О. С.

*Національний педагогічний університет імені М.П.Драгоманова, Київ.
E-mail: petko@i.ua*

Теплофізичні та релаксаційні характеристики двофазних систем на основі металонаповнених епоксидних полімерів

На основі проведення дослідження питомої теплоємності із застосуванням теорії релаксаційної спектроскопії епоксидних композицій наповнених високодисперсними порошками міді, нікелю та заліза зроблено висновки про стан взаємодії між полімерною матрицею та поверхнею наповнювача.

Вступ. Введення в епоксидний полімер металевих наповнювачів дозволяє значно покращити такі важливі властивості композицій як теплопровідність, електропровідність, міцність тощо. Це досягається не тільки за рахунок безпосереднього адитивного вкладу металевого наповнювача, але і за рахунок змін, що відбуваються в полімерній епоксидній матриці під впливом наповнювача [1]. Зміни в полімерній матриці традиційно вивчаються калориметричним методом, який є найбільш чутливим до змін структури композицій [2].

Об'єкти та методи дослідження. В нашій роботі вивчалися композиції на основі епоксидних смол-епоксидної діанової *ЕД-20* (*ЕС*) і епоксиуританової (*ЕУС*), затверджених поліетиленполіаміном *ПЕПА*. В якості наповнювачів були використані дисперсні метали: (*Ni*) – карбонільний нікель з розміром частинок 8-12 мкм; (*Cu1*) – електролітична дрібнодисперсна мідь з розміром частинок 5-8 мкм; (*Cu2*) – електролітична крупнодисперсна мідь з розміром частинок 90-120 мкм; (*Fe1*) – дрібнодисперсне карбонільне залізо з розміром частинок 2-5 мкм; (*Fe2*) – крупнодисперсне залізо з розміром частинок 90-120 мкм. Для відбору частинок необхідних розмірів, крупнодисперсні залізо і мідь фракціонували на ситах з відповідним розміром отворів.

Обговорення отриманих результатів. На рис. 1 представлено температурні залежності питомої теплоємності композицій *ЕС*, *ЕС+Cu2*, *ЕС+Ni*, *ЕС+Fe1*. На цих кривих спостерігаються ділянки, що відповідають склоподібному (~320÷360К) та високоеластичному (~390÷450К) станам епоксидної матриці досліджуваних композицій, а також класичний стрибок теплоємності (~360÷390К) при склуванні з чітко вираженими температурами початку та закінчення основного релаксаційного процесу склування. Відповідні значення температурних параметрів процесу склування представлено в таблиці 1.

Аналіз цих результатів показує, що ширина температурного інтервалу склування суттєво змінюється від композиції до композиції, тобто є чутливою до типу наповнювача. Крім того, очевидним є зростання температури склуван-

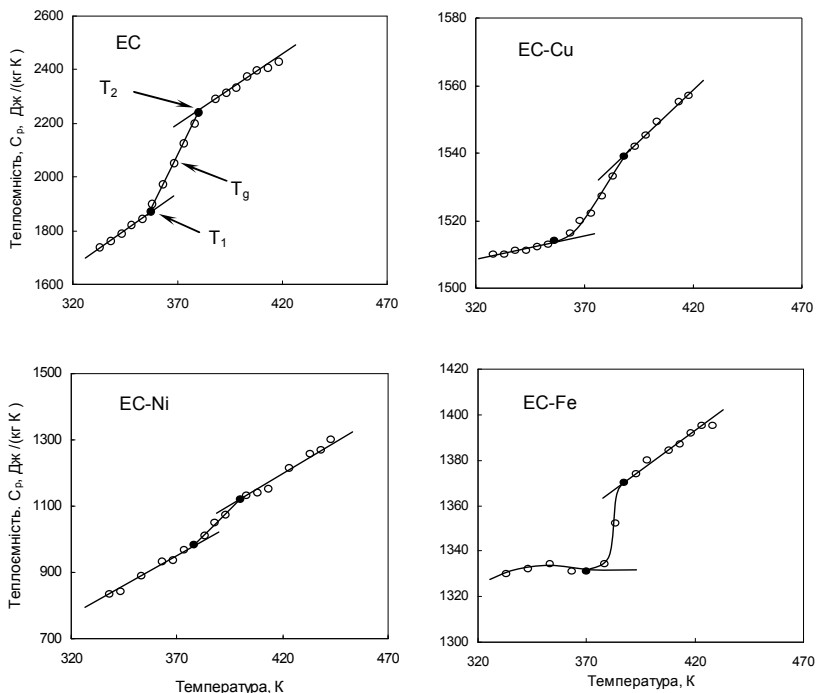


Рис. 1. Температурні залежності питомої теплоємності композицій на основі епоксидної смоли

Таблиця 1

Температурні параметри процесу склування композицій на основі епоксидної діанової та епоксиуретанової смол

Найменування композиції	T_1 , К	T_2 , К	ΔT , К	T_g , К
EC	355	380	25	367
EC-Cu2	356	387	31	371
EC-Ni	378	400	22	389
EC-Fe1	370	387	17	379
EUC	351	392	41	373
EUC-Cu2	347	373	26	360
EUC-Ni	374	404	30	389
EUC-Fe1	367	398	31	383

ня в ряду *EC*, *EC-Cu2*, *EC-Fe1*, *EC-Ni*. Знання температурних параметрів дозволило за методикою [3] визначити розрахункові значення "м'якої", головної та "жорсткої" складових склування вказаних композицій, які подані в таблиці 2, де ΔT_1 – розрахунковий температурний інтервал склування низькотемператур-

Таблиця 2

Розрахункові термодинамічні характеристики компонент склування композицій на основі епоксидної та епоксиуретанової смол

Найменування композиції	ΔT_1 , К	ΔT_2 , К	T_{a1} , К	T_{a2} , К
ЕС	23,3	23,4	366	368
ЕС-Cu2	23,4	23,8	367	375
ЕС-Ni	24,8	24,8	390	390
ЕС-Fe1	24,3	24,3	382	382
ЕУС	23,0	24,1	362	379
ЕУС-Cu2	22,8	23,0	358	362
ЕУС-Ni	24,5	24,8	386	391
ЕУС-Fe1	24,1	24,5	379	385

ної ("м'якої") компоненти склування, ΔT_2 – розрахунковий температурний інтервал високотемпературної компоненти склування, T_{a1} – температура склування "м'якої" компоненти, T_{a2} – температура склування "жорсткої" компоненти.

Аналіз даних таблиці 2 показує, що перехід в ЕС близький до ізольованого, тобто "м'яка" та "жорстка" компоненти збігаються, а отже, склад сегментів сітки близький до гомогенного, що підтверджує висновок динамічних механічних досліджень про близькість епоксидної матриці до повного тверднення при 70 °С. Така ситуація зберігається для композицій ЕС-Fe1 та ЕС-Ni. Іншою вона є для системи ЕС-Cu2, де має місце помітне розшарування сегментального складу з суттєво різними температурами склування від 367 до 375 К.

Як показано в [3], для аналізу експериментальних результатів, одержаних теплофізичними і механічними методами, ефективним є графічний метод розв'язку рівняння Больцмана-Арреніуса:

$$\tau_i = B_i e^{U_i/kT}$$

в координатах $\lg \tau = f(1/T)$, або $1/T = f(\lg \tau)$, де залежності представляються як:

$$\lg \tau = \lg B_i + \frac{U_i}{2,3k} \cdot \frac{1}{T_i} \quad (1)$$

$$\frac{1}{T_i} = \frac{T_i}{U_i} \lg \frac{C_i}{2\pi B_i} - \frac{2,3k}{U_i} \lg v_i \cdot \quad (2)$$

Константа C_i для дрібномасштабних і великомасштабних процесів відповідно становить 1 і 10 і зв'язує час релаксації τ_i з циклічною частотою ω_i , $\omega_i \tau_i = C_i$.

Аналіз температурно-частотних та температурно-часових залежностей, що характеризують релаксаційні процеси показує, що при $T \rightarrow \infty$, або при $1/T_\infty \rightarrow 0$ залежності мають полюс, тобто сходяться в одній точці на осях $\lg v_i$ і $\lg \tau$. Позначивши полюси при $1/T = 0$ як v_{i0} та B_i , одержимо спрощені вирази для визначення енергії активації i -процесів:

$$U_i = 2,3kT_i \lg \left(\frac{v_{i0}}{v_i} \right) \quad (3)$$

$$U_i = 2,3kT_i \lg \left(\frac{\tau_i}{B_i} \right) \quad (4)$$

Експериментальні дані [4] вказують на кореляцію між процесами механічної та структурної релаксації, тобто йдеться про ідентичність кінетичних одиниць, що відповідають за однакові релаксаційні процеси при структурній та механічній релаксації. Виходячи з цього та змісту часу релаксації, можна вважати, що середня температура релаксаційного переходу T_i відповідає максимуму на залежності:

$$dC_p/dT = f(T)$$

Отже, якщо T_1 і T_2 температурні стани системи, що відповідають рівноважним станам при релаксаційному переході, то можна записати:

$$T_2 - T_1 = 2 \tau_{i0} \omega. \quad (5)$$

де ω – швидкість нагріву системи при дослідженні теплоємності в динамічному режимі. Із співвідношень (4) і (5) одержимо:

$$v_i = \frac{2\omega B_i v_{i0}}{\Delta T},$$

де v_{i0} – еквівалентна динамічним процесам частота, що відповідає швидкості нагріву ω . Використовуючи це співвідношення запишемо залежність (4) у вигляді:

$$U_i = 2,3kT_i \lg \left(\frac{\Delta T}{2\omega B_i} \right)$$

Значення експериментальних та розрахункових параметрів дозволило в подальшому визначити релаксаційні характеристики склування в його складових, які подані в таблицях 1.4 та 1.5, де $B_{\alpha 1}$; B_{α} ; $B_{\alpha 2}$ – відповідно періоди коливань сегментів "м'якої", головної та "жорсткої" складових склування, $U_{\alpha 1}$, U_{α} , $U_{\alpha 2}$ – відповідно енергії активації склування "м'якої", головної та "жорсткої" складових, v_1 , v , v_2 – рівень кооперованості відповідних компонент склування, тобто кількість кінетичних одиниць, які утворюють ближній порядок; $U_{\alpha 1 \text{кооп}}$; $U_{\alpha \text{кооп}}$, $U_{\alpha 1 \text{кооп}}$ – енергії активації склування відповідних кооперативів сегментів.

З аналізу даних таблиці 3 слідує, що розпад близького до гомогенного складу сегментів EC на суттєво різні складові для $EC-Cu2$ при температурі склування "м'якої" компоненти, близької до характеристик вихідної матриці EC , свідчить про те, що взаємодію $EC \leftrightarrow Cu2$ слід вважати слабкою. Це підтверджується, тим що характеристики "жорсткої" компоненти $EC-Cu2$ нижчі ніж для $EC-Fe1$ та $EC-Ni$. Навпаки, виродження трьох компонент склування в одну для $Fe1$ та Ni свідчить про гомогенізацію сегментального складу системи $EC-Fe1$ та $EC-Ni$ за рахунок того, що при даному рівні взаємодії $EC \leftrightarrow Fe1$ та $EC \leftrightarrow Ni$ відповідні наповнювачі своєю взаємодією з матрицею забезпечують зв'язування всіх кінетичних одиниць матриці. При цьому абсолютне значення енергії активації, періоду коливань кінетичних одиниць та рівня кооперованості

Таблиця 3
Термодинамічні та кінетичні характеристики склування композицій на основі епоксидної та епоксиурітанової смол

Найменування композиції	B_{a1}, c	B_{a2}, c	B_a, C	$U_{a1},$ кДж/моль	$U_{a2},$ кДж/моль	$U_a,$ кДж/моль
EC	$5,9 \cdot 10^{-12}$	$5,9 \cdot 10^{-12}$	$5,9 \cdot 10^{-12}$	$96 \cdot 10^3$	$96 \cdot 10^3$	$96 \cdot 10^3$
EC-Cu2	$5,9 \cdot 10^{-12}$	$6,1 \cdot 10^{-12}$	$6,0 \cdot 10^{-12}$	$96 \cdot 10^3$	$98 \cdot 10^3$	$97 \cdot 10^3$
EC-Ni	$6,2 \cdot 10^{-12}$	$6,2 \cdot 10^{-12}$	$6,2 \cdot 10^{-12}$	$102 \cdot 10^3$	$102 \cdot 10^3$	$102 \cdot 10^3$
EC-Fe1	$6,1 \cdot 10^{-12}$	$6,1 \cdot 10^{-12}$	$6,1 \cdot 10^{-12}$	$100 \cdot 10^3$	$101 \cdot 10^3$	$100,5 \cdot 10^3$
ЕУС	$5,8 \cdot 10^{-12}$	$6,1 \cdot 10^{-12}$	$5,9 \cdot 10^{-12}$	$95 \cdot 10^3$	$100 \cdot 10^3$	$97 \cdot 10^3$
ЕУС-Cu2	$5,7 \cdot 10^{-12}$	$5,8 \cdot 10^{-12}$	$5,8 \cdot 10^{-12}$	$94 \cdot 10^3$	$95 \cdot 10^3$	$95 \cdot 10^3$
ЕУС-Ni	$6,2 \cdot 10^{-12}$	$6,3 \cdot 10^{-12}$	$6,3 \cdot 10^{-12}$	$101 \cdot 10^3$	$102 \cdot 10^3$	$102 \cdot 10^3$
ЕУС-Fe1	$6,2 \cdot 10^{-12}$	$6,2 \cdot 10^{-12}$	$6,2 \cdot 10^{-12}$	$99 \cdot 10^3$	$101 \cdot 10^3$	$100 \cdot 10^3$

Таблиця 4
Термодинамічні та кінетичні характеристики процесу склування композицій на основі епоксидної та епоксиурітанової смол

Найменування композиції	ν	ν	ν	U_{a1} кооп. кДж/моль	U_{a2} кооп. кДж/моль	U_a кооп. кДж/моль
EC	8,66	8,71	8,69	$831 \cdot 10^3$	$839 \cdot 10^3$	$835 \cdot 10^3$
EC-Cu2	8,70	8,90	8,80	$835 \cdot 10^3$	$869 \cdot 10^3$	$850 \cdot 10^3$
EC-Ni	9,20	9,20	9,20	$942 \cdot 10^3$	$942 \cdot 10^3$	$942 \cdot 10^3$
EC-Fe1	9,03	9,03	9,03	$902 \cdot 10^3$	$903 \cdot 10^3$	$903 \cdot 10^3$
ЕУС	8,60	9,00	8,80	$95 \cdot 10^3$	$100 \cdot 10^3$	$97 \cdot 10^3$
ЕУС-Cu2	8,50	8,50	8,50	$94 \cdot 10^3$	$95 \cdot 10^3$	$95 \cdot 10^3$
ЕУС-Ni	9,10	9,20	9,20	$101 \cdot 10^3$	$102 \cdot 10^3$	$102 \cdot 10^3$
ЕУС-Fe1	9,00	9,10	9,10	$99 \cdot 10^3$	$101 \cdot 10^3$	$100 \cdot 10^3$

свідчить про те, що ступінь взаємодії матриця – наповнювач зростає в ряду $Cu2-Fe1-Ni$.

Висновки:

Таким чином, аналіз релаксаційних характеристик складових процесу склування епоксидних композицій дозволяє зробити наступні висновки:

- склування вихідної матриці EC близьке до гомогенного, що свідчить про досягнення конверсії, близької до повної;
- розшарування процесу склування системи $EC-Cu2$ свідчить про слабкість взаємодії $EC \leftrightarrow Cu2$ та неможливість поширення впливу цієї взаємодії, при даній концентрації наповнювача, на весь об’єм полімерної матриці. Можливо це

пов'язано з великим розміром частинок міді (Cu_2 має розмір близько 100 мкм), тобто з малою питомою поверхнею наповнювача;

– гомогенність сегментального складу систем EC–Fe1 та EC–Ni свідчить про досягнення оптимальних концентрацій Fe1 та Ni, при яких взаємодія наповнювача з матрицею перекриває весь об'єм полімеру. Це є наслідком як високого рівня взаємодії EC з поверхнею заліза та нікелю, так і високої питомої поверхні цих наповнювачів.

– зростання активаційних та кооперативних характеристик дозволяє побудувати ряд наповнювачів Cu_2 –Fe1–Ni, в якому зростає активність відповідного наповнювача.

Література:

1. *Малежик П. М., Січкара Т. Г., Шут М. І.* Анізотропія фізико-механічних властивостей епоксидних систем, сформованих в магнітному полі. – Луцьк: «Волинь поліграф», 2014. – 148с.
2. *Бордюк М. А., Колупаєв Б. С., Шевчук Т. М.* Фізика полімерів. Навчальний посібник для студентів вищих навчальних закладів. – Рівне: видавець О.Зень, 2014. – 484с.
3. *Янчевський Л. К., Січкара Т. Г., Василенко С. Л., Шморган А. В.* Особливості визначення релаксаційних характеристик процесу склування епоксидних полімерів // К. – Матеріали Другої Всеукраїнської конференції викладачів фізики педагогічних інститутів та університетів, 1996 р.
4. *Бартенев Г. М., Шут Н. И., Дущенко В. П., Сичкар Т. Г.* Релаксационные переходы в эпоксидных полимерах. // Высокомолекулярные Соединения. – 1986. – Т.28А, №3. – С.627-633.

Сичкар Т. Г., Василенко С. Л., Тульженкова О. С.

Теплофизические и релаксационные характеристики двухфазных систем на основе металлонаполненных эпоксидных полимеров

АННОТАЦИЯ

На основе исследования удельной теплоёмкости с применением теории релаксационной спектроскопии эпоксидных композиций, наполненных высокодисперсными порошками меди, никеля и железа, сделаны выводы о состоянии взаимодействия между полимерной матрицей и поверхностью наполнителя.

Sichkar T. G., Vasilenko S. V., Tulzhenkova O. S.

Thermophysical and relaxation characteristics of two-phase systems based on metal-filled epoxy polymers

SUMMARY

Using the theory of relaxation spectroscopy, the specific heat of epoxy compositions filled with highly disperse powders of copper, nickel, and iron was investigated. The analysis of the results obtained led to the conclusions on the interaction between the polymer matrix and the filler surface.