
ТЕПЛОФІЗИКА ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ

УДК: 536.42:[678.046.9:621.3.035.221.642]

Шут М. І., Рокицький М. О., Рокицька Г. В., Шут А. М., Стасюк І. М.

*НПУ імені М.П. Драгоманова, м. Київ, Україна
01601, вул. Пирогова, 9, Київ, Україна
E-mail: maksal@bigmir.net*

Теплофізичні властивості полімерних композиційних матеріалів на основі пентапласту і вуглецевих нанотрубок

Проведені дослідження температурних залежностей питомої теплоємності та тангенса кута механічних втрат $\text{tg}\delta = f(T)$ систем пентапласт – AgI та пентапласт – ВНТ. Виконано розділення бімодальних залежностей $c_p = f(T)$ на складові. Проаналізовано низькотемпературні релаксаційні процеси (β -процеси релаксації), процеси сгудвання (α -процеси релаксації) і повільні високотемпературні переходи (λ - та ϕ -процеси релаксації), що відбуваються у полімерній матриці композиційних матеріалів.

Постановка задачі. Як відомо, додавання дисперсних наповнювачів в полімерні матеріали викликає широкий комплекс явищ і ефектів, виникнення яких обумовлено впливом модифікаторів на структуру полімерних композиційних матеріалів (ПКМ). Залежно від властивостей наповнювачів їх модифікуючий вплив на властивості ПКМ є різним. **Метою даної роботи** було з'ясування впливу наповнювачів різної природи на теплофізичні властивості ПКМ на основі високостабільного та хімічно стійкого високомолекулярного полієфіру – пентапласту (3,3-бис(хлорметил)оксациклобутан) [1].

В якості наповнювачів були використані суперіонний матеріал - йодид срібла (AgI) [2] з розмірами частинок $1 \div 6$ мкм з формою, подібною прямокутного паралелепіпеда із співвідношенням сторін 1:1:3 і 1:1:2 і кислотно очищені від мінеральних домішок багатошарові вуглецеві нанотрубки (ВНТ) з зовнішнім діаметром $10 \div 40$ нм, питомою поверхнею $200 \div 400$ м²/г і питомим електричним опором $0,05 \div 0,1$ Ом·см.

Зразки систем пентапласт - AgI і пентапласт - ВНТ готували в наступному термо-баро-часовому (T - p - t) режимі: нагрівання зі швидкістю 3,5 К/хв, витримка при 483 К протягом 15 хв під тиском 20 МПа, охолодження із розплаву зі швидкістю 0.5 К/хв, що відповідає найкращим технологічними умовами переробки композиту з урахуванням властивостей як наповнювача, так і полімерної матриці.

Аналіз результатів. Дослідження температурних залежностей питомої теплоємності ПКМ проводилися методом диференціальної скануючої калориметрії з використанням експериментальної установки DSC Q2000 виробництва TA Instruments (США) в температурному інтервалі 233 – 493 К при різному об'ємному вмісті дисперсних наповнювачів ($0 \leq \phi \leq 2\%$).

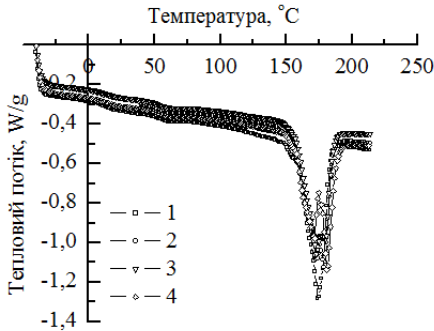


Рис. 1. Температурні залежності теплого потоку в полімерних нанокомпозитах системи пентапласт - ВНТ з об'ємними концентраціями наповнювача 1 – 0%; 2 – 0.2%; 3 – 0.5% і 4 – 2%, відповідно

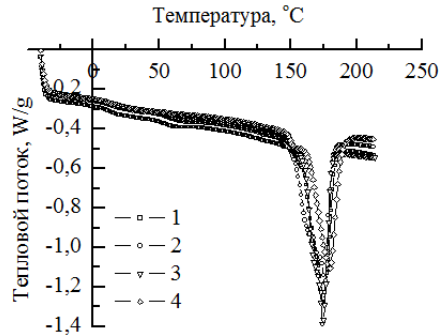


Рис. 2. Температурні залежності теплого потоку в полімерних композитах системи пентапласт - AgI з об'ємними концентраціями наповнювача: 1 – 0%; 2 – 0.2%; 3 – 0.5% і 4 – 2%, відповідно

Встановлено, що температурні залежності $c_p = f(T)$ композитів системи пентапласт - ВНТ (рис. 1) на відміну від системи пентапласт - AgI (рис. 2) характеризуються двома яскраво вираженими максимумами, один з яких спостерігається при більш низьких температурах, а інший - при більш високих [3].

Як можна бачити, внаслідок близькості температур фазових переходів пентапласт і йодиду срібла, на залежностях $c_p = f(T)$ спостерігається накладення максимумів, яке викликає труднощі при визначенні питомої теплоти переходів. Для визначення теплоти переходів нами використана методика [4] розділу максимумів на залежностях $c_p = f(T)$ шляхом поділу сумарного профілю на складові, що описуються нормальним розподілом Гауса або розподілом Коші.

Дана методика дозволяє виконати розділення спостережуваних при фазових перетворень теплових ефектів на два окремих процеси і окремо визначити їх параметри, дозволяє проводити розрахунки площ низькотемпературних “плечей” обох піків з подальшим визначенням теплот і температур фазових перетворень, що в свою чергу, дозволяє робити висновки про рівень фізичної взаємодії компонентів системи на межі розділу її компонентів та про характер залежності властивостей композитів від вмісту дисперсного наповнювача.

Сильний структуруючий вплив ВНТ на структуру і властивості пентапласту також підтверджується результатами досліджень температурних залежностей тангенса кута механічних втрат ($tg\delta = f(T)$) композитів полімерних систем пентапласт - AgI і пентапласт - ВНТ в температурному інтервалі склування [5].

Як правило, всі релаксаційні переходи в полімерах поділяються на три групи: низькотемпературні переходи (β -процеси релаксації), процес склування полімеру (α -процеси релаксації) і повільні високотемпературні переходи (λ -процеси релаксації).

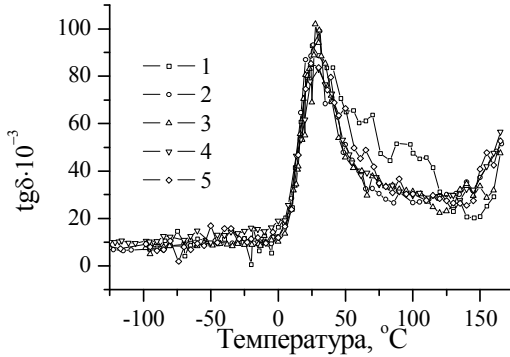


Рис. 3. Температурні залежності тангенса кута механічних втрат в полімерних системах на основі пентапласт: 1 – чистий пентапласт 0%; 2 – пентапласт - ВНТ 0.185%; 3 – пентапласт - AgI 0.373%; 4 – пентапласт - ВНТ 0.373%; 5 – пентапласт - AgI 1.953%

β -процеси релаксації, що відповідають руху кінетичних одиниць, що включають в себе групу атомів в ланцюгу значно менших ніж сегмент, спостерігаються на залежності $tg\delta = f(T)$ (рис. 3) в околі температур $-50 < T < -10$ °C. При цьому, процес характеризується двома максимумами, що відповідають β - і β_1 -релаксації, які в свою чергу викликані, очевидно, розморожуванням дрібномасштабних рухів CH_2 і CH_2Cl груп в складі полімерної ланцюга відповідно.

Як видно з рис. 3, чистий пентапласт характеризується наявністю яскраво виражених α -процесів релаксації з максимумом на залежності $tg\delta = f(T)$, який відповідає 26 °C.

В роботі [6] показано, що для процесу α -релаксації значення $B \approx 5 \cdot 10^{-12}$ с, що однозначно свідчить, про те, що кінетичною одиницею в зазначених процесах є вільний сегмент. Крім α -процесу релаксації, який відповідає процесу склування основної частини аморфної складової пентапласт (ступінь кристалічності чистого пентапласт складала 26% [7]), на температурній залежності $tg\delta$ спостерігаються ще два процеси для яких значення B також мають порядок $5 \div 5.5 \cdot 10^{-12}$ с. Таким чином, очевидно, що це α_1 - і α_2 -процеси релаксації, перший з яких може відносити до сегментальної рухливості в перехідних шарах від кристалічної до аморфної фази, а другий – до сегментальної рухливості в аморфних ділянках.

При температурах порядку $140 \div 150$ °C і вище спостерігається деяке підвищення рівня тангенса кута механічних втрат $tg\delta$, що відповідає λ -процесу релаксації, пов'язаного з рухливістю флуктуаційних надсегментальних та надмолекулярних структур в аморфній фазі у вигляді упорядкованих та ущільнених мікрообластей (структурних мікроблоків або кластерів). Сегменти, що входять в надсегментальні та надмолекулярних структури, на відміну від

вільних сегментів є зв'язаними, і, отже, для їх активації необхідно велика енергія, що відповідає більш високій температурі.

Наповнення пентапласту дисперсними частинками AgI та ВНТ, призводить до ускладнення структури системи і призводить до виникнення додаткових релаксаційних явищ. Так, наповнений пентапласт у високоеластичному стані характеризується двома релаксаційними переходами, які обумовлені присутністю активного наповнювача. Відповідно для неперервного спектра часів релаксації при додаванні активного наповнювача з'являються два нових максимуми – α' і ϕ .

Перший низькотемпературний перехід (так званий α' -процес) пов'язаний з сегментальною рухливістю в міжфазних шарах полімеру, адсорбованих на активному наповнювачі. Він проявляється дещо вище області склування і характеризується більш високою енергією активації, ніж процес α -релаксації, що відповідає за процес склування.

Другий високотемпературний перехід (ϕ -процес [8]) пояснюється рухливістю частинок активного наповнювача.

На відміну від неконцентрованих колоїдних систем з низьков'язким рідким середовищем (вода, органічні рідини), в наповнених полімерах характер їх теплового руху іншого. Частинка наповнювача, перебуваючи у в'язкопружному середовищі - полімерній матриці - здійснює коливання з власною частотою ν_0 і періодом коливань θ . Внаслідок теплових флуктуацій час від часу частинка переміщується малими стрибками в сусідні положення рівноваги. На відміну від низькомолекулярних систем коливально-поступальний характер теплового руху частинок в полімерній системі спостерігається при будь-яких концентраціях дисперсної фази, оскільки частинки знаходяться в пружному середовищі - полімерній матриці.

Релаксаційний ϕ -процес характеризується відповідним дискретним часом релаксації, займає положення між часом хімічної релаксації і часом λ -релаксації в дискретному спектрі часів релаксації полімеру.

Висновки. Таким чином, встановлено, що для нанокompatитів системи пентапласт - ВНТ, характерним є також поділ процесу переходу з високоеластичного в в'язкотекучий стан на дві складові - низько- і високотемпературну, що пояснюється сильним структуруючим впливом ВНТ на граничні шари пентапласту і проявляється в утворенні поряд зі звичайною для пентапласту більш упорядкованої структури, яка переходить у в'язкотекучий стан при більш високій температурі. Крім того, наповнений пентапласт характеризується наявністю додаткових релаксаційних переходів, що також обумовлюється впливом активного наповнювача.

Література:

1. Мулин Ю.А., Ярцев И.К. Пентапласт. – Л.: Химия, 1975. – 120 с.
2. Гуревич Ю.Я. Твердые электролиты. – М.: Наука, 1986. – 206 с.

3. *Rokitskaya G., Rokitskiy M., Shut M.* Effect of different nature filler on heat physical properties of polymer composite materials // Abstracts of the Ukrainian – German Symposium on Physics and Chemistry of Nanostructures and on Nanobiotechnology (September 21-25, 2015, Kyiv, Ukraine). – 2015. – P. 205.
4. *Рокицька Г.В., Шут Н.И., Рокицький М.А.* Определение параметров фазовых нестабильностей системы пентапласт – AgI // Журнал Белорусского государственного университета. Физика. – 2017. – № 2. – С. 95-101.
5. *Шут М.І., Рокицька Г.В., Розанович В.Ю., Рокицький М.О., Шут А.М.* Аналіз температурних залежностей спектрів внутрішнього тертя полімерних систем на основі пентапласту // Матеріали Всеукраїнської науково-практичної конференції “Актуальні проблеми методології та методики навчання фізико-математичних дисциплін” (18 січня 2018 р., м. Київ) – 2017. – С. 82-84.
6. *Shut M.I., Rokitskiy M.A., Shut A.M., Rokitskaya G.V.* Determination of relaxation characteristics complex for penton – AgI matrix – disperse system // Functional Materials. – 2013. – Vol. 20, № 2. – С.221-226.
7. *Шут М.І., Рокицька Г.В., Рокицький М.О., Левандовський В.В., Оранська О.І.* Рентгенографічні дослідження матрично-дисперсної системи на основі пентапласту та йодиду срібла // Науковий часопис НПУ імені М.П. Драгоманова. Серія 1. Фізико-математичні науки, Київ: НПУ імені М.П. Драгоманова. – 2011. – № 12. – С. 6-12.
8. *Бартнев Г.М.* Релаксационный ф-переход в наполненных полимерах и молекулярная подвижность частиц активного наполнителя // Высокомолекулярные соединения. – 1982. – Т. XXIV, № 9. – С. 1836-1841.

Шут Н.И., Рокицький М.А., Рокицька Г.В., Шут А.Н., Стасюк И.М.

Теплофизические свойства полимерных композиционных материалов на основе пентапласта и углеродных нанотрубок

АНОТАЦІЯ

Проведены исследования температурных зависимостей удельной теплоемкости и тангенса угла механических потерь $\text{tg}\delta = f(T)$ систем пентапласт – AgI и пентапласт – УНТ. Выполнено разделение бимодальных зависимостей $c_p = f(T)$ на составляющие. Проанализированы низкотемпературные релаксационные процессы (β -процессы релаксации), процессы стеклования (α -процессы релаксации) и медленные высокотемпературные переходы (λ - и ϕ -процессы релаксации), происходящие в полимерной матрице композиционных материалов.

Shut M.I., Rokytskyi M.O., Rokytska H.V., Shut A.M., Stasiuk I.M.

Thermophysical properties of polymer composite materials based on penton and carbon nanotubes

SUMMARY

The temperature dependences of the specific heat and tangent of the mechanical losses angle $\text{tg}\delta = f(T)$ of the penton - AgI and penton - CNT systems have been studied. The bimodal dependencies $c_p = f(T)$ have been separated into components. Low-temperature relaxation processes (β -relaxation processes), glass transitions processes (α -relaxation processes) and slow high-temperature transitions (λ - and φ -relaxation processes) occurring in the polymer matrix of composite materials have been analyzed.