

УДК 678.01:536+678.046.2

**Січкач Т.Г., Рокицький М.О., Янчевський Л.К., Рокицька Г.В.,
Урсул К.В., Шут М.І.**

*НПУ імені М.П. Драгоманова, м. Київ, Україна
01601, вул. Пирогова, 9, Київ, Україна
E-mail: maksalrokitskiy@gmail.com*

Теплофізичні властивості полімерних композитів на основі наповненого терморозширеним графітом поліхлортрифторетилену

На основі досліджень та порівняльного аналізу теплофізичних (питома теплоємність c_p , термічний коефіцієнт лінійного розширення α) властивостей систем поліхлортрифторетилен (ПХТФЕ) - нанодисперсний терморозширений графіт (ТРГ) та ПХТФЕ - наномодифікований діоксидом кремнію (SiO_2) ТРГ (30% SiO_2 на 70% ТРГ) вивчався вплив структурно морфологічного стану компонент та їх концентрації, рівня міжфазної взаємодії на фізичні властивості нанокompозитів.

В роботі встановлено, що модифікований нанонаповнювач проявляє більшу активність по відношенню до полімерної матриці ніж немодифікований. Показано, що у композитах проявляється подвійна дія модифікованого нанонаповнювача на структуру матриці, яка полягає в утворенні потужної кристалічної структури в зонах впливу нанонаповнювача та аморфізації полімерної матриці в периферійних зонах. З'ясовано, що результатом аморфізації матриці є зменшення площі піків температурних рефлексів на температурних залежностях питомої теплоємності та зростання абсолютно-го значення температурного коефіцієнта лінійного розширення при збільшенні концентрації модифікованого ТРГ.

Ключові слова: полімер, поліхлортрифторетилен, терморозширений графіт, теплоємність, теплове розширення.

Постановка задачі. В результаті наших попередніх експериментальних досліджень [1,2] встановлено, що нанокompозити на основі поліхлортрифторетилену (ПХТФЕ) наповненого нанодисперсним терморозширеним графітом (ТРГ) проявляють відносно низький поріг перколяції ($\approx 0,95$ мас. %). В залежності від концентрації ТРГ структура матриці і системи в цілому демонструє перетворення за розміром неоднорідності. У випадку нанонаповнювачів недоцільно використовувати концентрації, що значно перевищують поріг перколяції, оскільки це приводить до коагуляції частинок наповнювача та відповідного рихлення матриці.

Зміна розміру неоднорідності структури системи пов'язана з переходом від неоднорідностей, як розміру кристалітів, ріст яких активований нанонаповнювачем при низьких концентраціях (до порогу перколяції), до неоднорідностей, пов'язаних з коагуляцією наночастинок при концентраціях, що перевищують поріг перколяції;

Модифікація нанонаповнювача (диспергованого терморозширеного графіту діоксидом кремнію) сприяє збільшенню міжмолекулярної взаємодії наповнювач – матриця [2].

Метою даної роботи було з'ясування впливу нанорозмірного наповнювача на властивості полімерного композиційного матеріалу ПКМ та дослідження теплофізичних властивостей системи поліхлортрифторетилен ПХТФЕ - нанонаповнювачі на основі терморозширеного графіту ТРГ.

Експериментальна частина. Для вирішення поставлених задач етапу використовувались експериментальні установки та методики:

- Методика дослідження температурних залежностей питомої теплоємності на базі динамічного калориметру.
- Методика дослідження температурних залежностей теплового лінійного розширення (лінійний дилатометр).

Дослідження питомої теплоємності. В останній час визначення питомої теплоємності полімерних матеріалів реалізується, в основному, методом адіабатичної калориметрії. Досліджуваному зразку надається в процесі досліду певна кількість теплоти і при цьому реєструються відповідні зміни температури. Конструктивна особливість адіабатичного калориметру для теплофізичних досліджень полімерів наведено в [3]. Метод полягає у тому, що досліджуваний зразок оточується оболонкою малої теплопровідності, на якій вимірюється температурний перепад. Під час нагрівання весь тепловий потік, який надходить у зразок, проходить через цю оболонку і контролюється шляхом вимірювання температурного перепаду диференціальною термобатареею, що рівномірно роз-

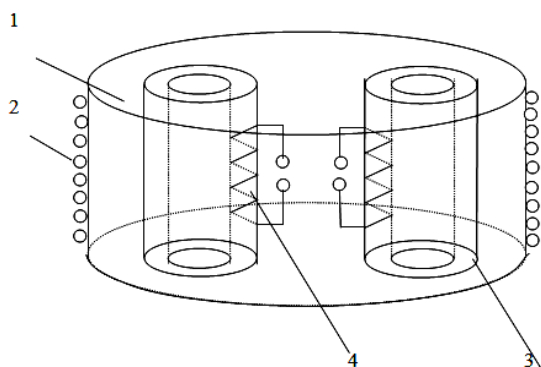


Рис. 1. Схематичне зображення вимірювальної комірки: 1 – калориметричний блок, 2 – нагрівач, виповнений з ніхромової спіралі, 3 – діатермічна кварцова оболонка, 4 – термобатарея

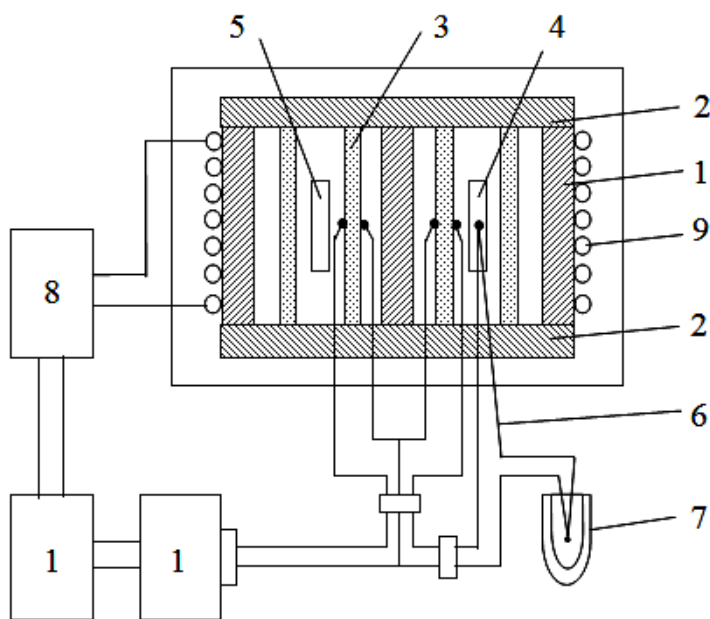


Рис. 2. Схематичне зображення калориметру. 1 - калориметричний блок, 2 - фіксуючі кришки, 3 - діатермічні оболонки, 4 - досліджуваний зразок, 5- еталонний зразок, 6 – термопара для вимірювання температури зразка, 7 - посудина Дьюара, 8 - блок лінійного нагрівання, 9 – нагрівач, 10 - самописний потенціометр, 11 - блок реєстрації і контролю

ташована на оболонці. Реєстрація температурного перепаду на оболонці здійснюється диференціальною термобатареею, що рівномірно покриває оболонки, так що “холодні” спаї знаходяться на одній її поверхні, а “гарячі” спаї – на іншій.

На основі цього методу була розроблена автоматична калориметрична установка для дослідження теплоємності та теплових ефектів в полімерах в інтервалі температур (від -100 до $+250$ °С).

Вимірювання питомої теплоємності проводиться в умовах квазістаціонарного режиму. Калориметричний блок 1 закритий зверху та знизу фіксує кришками 2. Провідники від термопар виведені через нижню частину блоку, при цьому термобатарей ввімкнуті “назустріч”. Всередині оболонок 3 знаходяться металеві капсули, в яких розміщені досліджувані зразок 4 та еталонний зразок 5. Вимірювання температури зразка проводиться термопарою 6, еталонний спай якої вміщений у посудину Дьюара 7, яка заповнюється сумішшю льоду та води, що забезпечує опорну температуру 0 °С. Для здійснення лінійного розігріву вимірювальної комірки служить блок лінійного нагрівання 8. Роль його полягає у тому, щоб регулювати подачу електричного струму на нагрівники 9 від автотрансформатору. Швидкість нагрівання досліджуваного зразка складає 2 град/хв.

В результаті сканування отримуємо температурну залежність питомої теплоємності c_p . Калібрування калориметра проводилося за допомогою речовин з відомою теплоємністю (корунду Al_2O_3 та ін.). Оцінка точності роботи установки виконувалась за допомогою зразків плавленого кварцу та поліметилметакрилату, похибка вимірювань не перевищувала $1,5-2,0$ %. [3].

Дослідження теплового лінійного розширення. В роботі використано схему, яка поєднує в собі частини модифікованого дилатометра індукційного типу та кварцового дилатометра, в якому замість кварцу використано інвар.

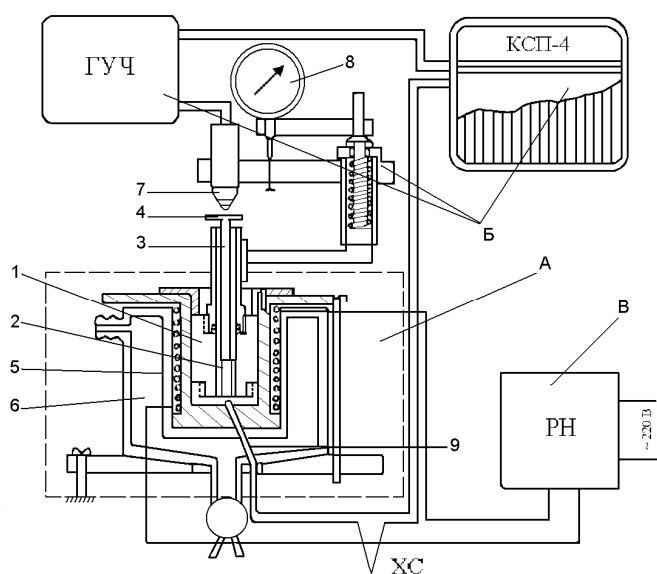


Рис. 3. Блок-схема дилатометра з електромагнітним (індукційним) індикатором

Лінійний дилатометр складається з термокамери, що виготовлена з інвару – сплаву з малим власним ТКЛР, яка складається з контейнера для зразка 1, зразка 2, штока 3, платформи з немагнітного матеріалу 4, нагрівника 5, охолоджувача 6 та вимірювальної системи Б. Вимірювальна система включає в себе: індикатор вимірювання довжини 7, підсилювач ГУЧ, диференціальну термопару 9, “гарячий” спай якої міститься в контакті зі зразком, а “холодний” спай (ХС) знаходиться в посудині Дьюара з танучим льодом; блок живлення В; самозаписуючий потенціометр КСП-4.

Джерело живлення забезпечує подання на нагрівник наростаючої в часі напруги, що в свою чергу дає можливість здійснити заданий темп нагрівання, коли температура зростає пропорційно до часу (швидкість нагрівання задається перед початком досліду). При нагріванні лінійні розміри зразка зростають, зразок підіймає шток 3 з платформою 4. Індикатор-вимірювач довжини 7 та підсилювач ГУЧ забезпечують вимірювання відстані між платформою 4 та індикатором 7, тобто фіксують зміну розміру зразка. Принцип дії індикатора – вимірювача довжини базується на вимірюванні індуктивності котушки, що входить до його складу. Наближення платформи 4 до індикатора 7 призводить до збільшення індуктивності, оскільки при цьому платформа відіграє роль осердя котушки, що, в свою чергу, викликає зміну вихідного сигналу підсилювача ГУЧ. Одночасно фіксується температура зразка за допомогою диференціальної термопари. Сигнали термопари та системи виміру довжини зразка подаються на потенціометр КСП-4 для запису на його діаграмній стрічці.

Результати та їх обговорення. Об’єкти дослідження готувались за методиками, описаними в наших попередніх роботах [1,2]. Температурна залежність питомої теплоємності поліхлортрифторетилену ПХТФЕ отримана методом динамічного калориметру та представлена на рис. 4. Залежності $c_p = f(T)$ для наповнених композицій мають аналогічний вигляд.

Аналіз температурних залежностей питомої теплоємності системи ПХТФЕ-ТРГ дозволяє виділити два основних рефлекси на вказаних термограмах. Це свідчить про розшарування кристалічної структури ПХТФЕ на дві складові: низькотемпературну при $\approx +175^\circ\text{C}$ та високотемпературну при $\approx +212^\circ\text{C}$. Внесення нанонаповнювача із збільшенням концентрації приводить до поступового зростання температур прояву вказаних рефлексів при досягненні порогу перколяції ($\approx 0.95\%$) (рис. 5).

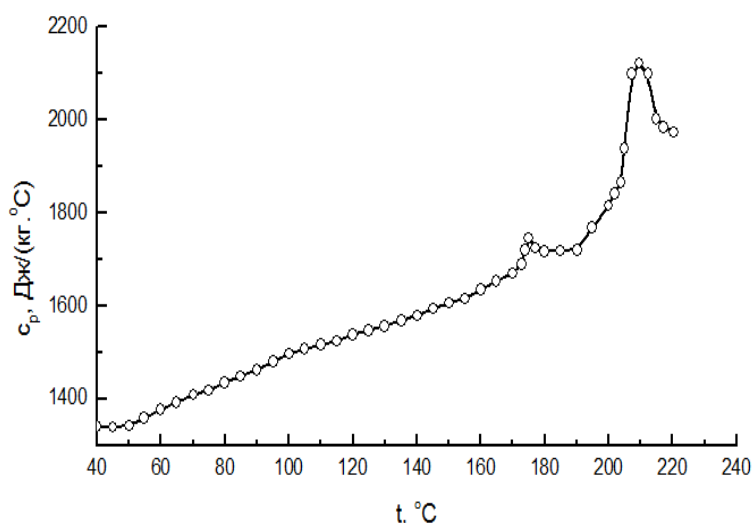


Рис. 4. Температурна залежність питомої теплоємності ПХТФЕ

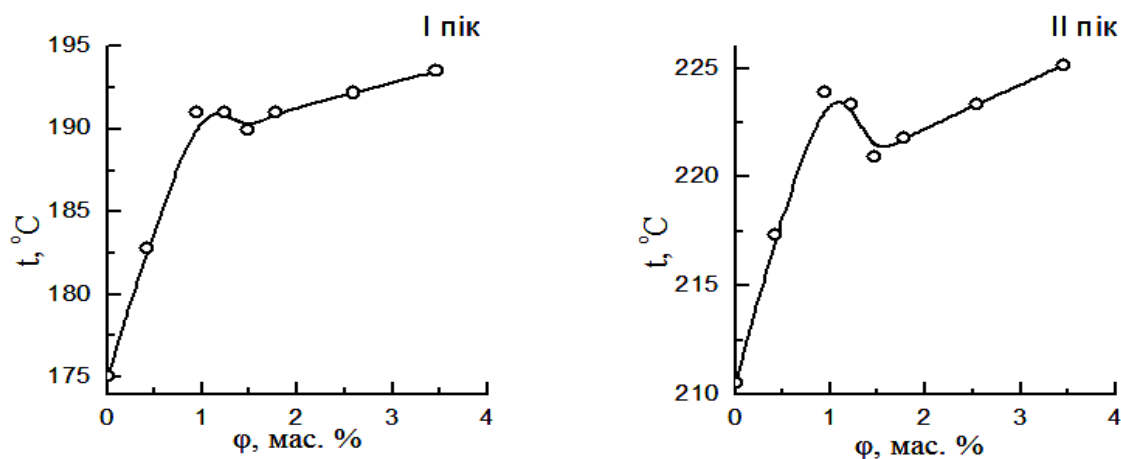


Рис. 5. Концентраційні залежності температури плавлення низькотемпературної та високотемпературної складової системи ПХТФЕ - ТРГ

Збільшення концентрації наповнювача, як в інтервалі перколяції, так і при перевищенні перколяційних значень демонструє припинення зростання температур вказаних рефлексів, які відповідають за плавлення двох складових кристалічної структури композиту.

Така поведінка залежностей питомої теплоємності від температури свідчить про подвійну дію нанонаповнювача на кристалічну структуру композиту. З одного боку, зв'язування частинками нанонаповнювача ділянок макромолекулярних ланцюгів стає ініціатором кристалізації, оскільки ініціює появу центрів кристалізації. З іншого боку, не слід забувати про те, що наповнювач є нанонаповнювачем. У випадку мікронаповнювача, розміри частинок якого перевищують розміри макромолекули, при взаємодії наповнювач зв'язує достатньо довгі ділянки макромолекул. У випадку нанонаповнювача ця дія носить точковий характер. Із збільшенням концентрації нанонаповнювача таких точок стає все більше. За рахунок цього в зонах контакту полімер - наповнювач формуються кристаліти більшого розміру. Разом з тим, точкова фіксація ділянок макромолекул обмежує їх рух в периферійних зонах, тому кристалізація в цих зонах стає утрудненою. Таким чином подвійна дія нанонаповнювача на кристалічну складову структури матриці полягає в тому, що відбувається утворення більш розвиненої кристалічної структури в зонах взаємодії полімер - наповнювач та, навпаки, певна аморфізація в периферійних зонах. Одночасно, збільшення концентрації нанонаповнювача приводить до конкурування кристалізації сусідніх кристалітів та можливості закріплення макромолекул з обох кінців на частинках нанонаповнювача. Існування таких конкурентних факторів приводить до їх взаємної компенсації, про що свідчить стабілізація температур рефлексів на термограмах після досягнення та перевищення порогу перколяції, що підтверджується даними рис. 5. Додатковим підтвердженням сказаного є характер зміни площі рефлексів на термограмах для обох складових кристалічної структури матриці.

Аналіз температурних залежностей питомої теплоємності системи ПХТФЕ - модифікований диспергований ТРГ (рис. 6) дозволяє також виділити два основних рефлекси на вказаних термограмах.

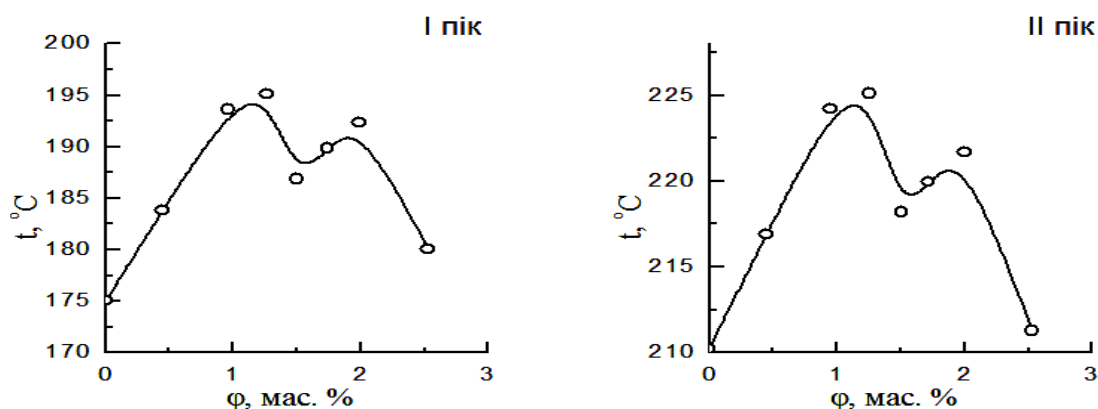


Рис. 6. Концентраційна залежність температури плавлення низькотемпературної складової (I пік) та високотемпературної складової (II пік) системи ПХТФЕ - ТРГ/30%SiO₂

Внесення модифікованого нанонаповнювача із збільшенням концентрації приводить до поступового зростання температур прояву рефлексів до порогу перколяції та включаючи інтервал перколяції (0,95÷1,5%). При перевищенні цих значень температури прояву вказаних рефлексів знижуються та досягають значень, характерних для чистого ПХТФЕ.

Подвійна дія модифікованого нанонаповнювача на кристалічну складову структури матриці полягає в тому, що відбувається утворення більш розвиненої кристалічної структури в зонах взаємодії полімер - модифікований нанонаповнювач та, навпаки, певна аморфізація в периферійних зонах. Одночасно, збільшення концентрації модифікованого нанонаповнювача приводить до конкуренції росту сусідніх кристалітів та можливості фіксування макромолекул “з обох кінців” на частинках модифікованого нанонаповнювача. Якщо у випадку немодифікованого диспергованого ТРГ існування таких конкуруючих факторів приводило до їх взаємної компенсації і, як наслідок, стабілізування температур прояву рефлексів після досягнення порогу перколяції та перевищення порогу перколяції, то у випадку модифікованого нанонаповнювача коли взаємодія полімер-наповнювач зростає на стадіях, які перевищують поріг перколяції другий фактор переважає, що приводить до зменшення температур відповідних рефлексів практично до їх значення, які відповідають чистій матриці.

Надійність викладених висновків підтверджується результатами дослідження температурних залежностей термічного коефіцієнта лінійного розширення (ТКЛР). Характерна крива температурної залежності ТКЛР для чистого ПХТФЕ представлена на рис. 7. Температурні залежності ТКЛР для композицій ПХТФЕ - ТРГ та ПХТФЕ - ТРГ/30%SiO₂ мають аналогічний вигляд.

Як видно з рис.7 для чистого ПХТФЕ на температурній залежності ТКЛР спостерігається склування аморфної складової в районі +45 ÷ +50 °С. Також, як і для кривих залежностей питомої теплоємності від температури рефлексів, які відповідають перетворенню кристалічної складової зростають із ростом концентрації диспергованого ТРГ. Причому із ростом концентрації ці рефлекси, демонструючи збільшення температур прояву, поступово зближуються та при концентраціях, що перевищують поріг перколяції (1,78÷3,45%) практично на-

кладаються. Таким чином, результати дослідження температурних залежностей ТКЛР підтверджують висновки, зроблені за результатами аналізу температурних залежностей питомої теплоємності.

Сумісний аналіз результатів дослідження концентраційних залежностей густини [1,2] та температурних залежностей питомої теплоємності та термічного коефіцієнта лінійного розширення дозволили встановити, що: модифікований нанонаповнювач проявляє більшу активність по відношенню до полімерної матриці ніж немодифікований; проявляється подвійна дія модифікованого нанонаповнювача на структуру матриці, яка полягає в утворенні потужної кристалічної структури в зонах впливу нанонаповнювача та аморфізації матриці в периферійних зонах; результатом аморфізації є зменшення площі піків температурних рефлексів на температурних залежностях питомої теплоємності та зростання абсолютного значення температурного коефіцієнта лінійного розширення при збільшенні концентрації модифікованого ТРГ.

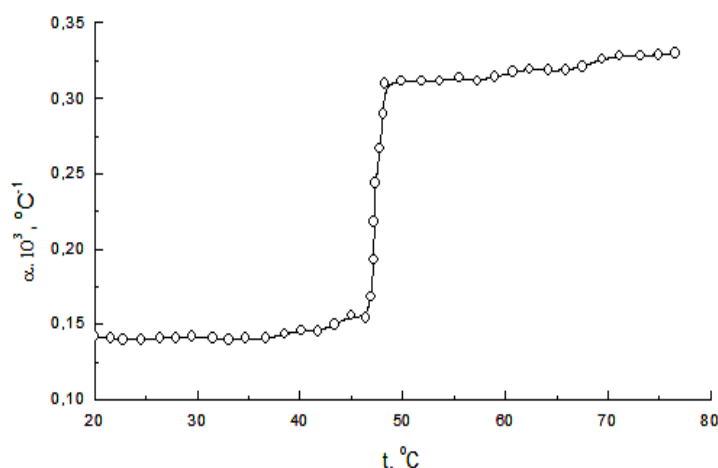


Рис. 7. Температурна залежність термічного коефіцієнту лінійного розширення ПХТФЕ

Висновки. Встановлено що:

- в залежності від концентрації нанонаповнювача структура матриці і системи в цілому демонструє перетворення за розміром неоднорідності;
- зміна розміру неоднорідності структури системи пов'язана з переходом від неоднорідності, як розміру кристалітів, ріст яких активований нанонаповнювачем при низьких концентраціях, через поріг перколяції, до неоднорідностей, пов'язаних з коагуляцією наночастинок при концентраціях, що перевищують поріг перколяції;
- у випадку нанонаповнювачів недоцільно використовувати концентрацію, що значно перевищують поріг перколяції, оскільки це призводить до коагуляції частинок наповнювача та відповідного рихлення матриці;
- модифікація нанонаповнювача (ТРГ/30%SiO₂) сприяє збільшенню міжмолекулярної взаємодії в системі наповнювач-матриця;
- в залежності від концентрації наповнювача структура матриці та системи в цілому демонструє динамічні перетворення за розміром неоднорідності структури;
- модифікований нанонаповнювач проявляє більшу активність по відношенню до полімерної матриці ніж немодифікований;

- проявляється подвійна дія модифікованого нанонаповнювача на структуру матриці, яка полягає в утворенні потужної кристалічної структури в зонах впливу нанонаповнювача та аморфізації матриці в периферійних зонах.

Література:

1. Січкара Т.Г., Рокицький М.О., Янчевський Л.К., Рокицька Г.В., Урсул К.В., Шут М.І. Фізико-механічні та релаксаційні властивості системи ПХТФЕ – нанодисперсний графіт // Фізика аеродисперсних систем. – 2020. – № 58. – С. 15-25.
2. Січкара Т.Г., Рокицький М.О., Янчевський Л.К., Рокицька Г.В., Урсул К.В., Шут М.І. Вплив модифікації на фізико-механічні та релаксаційні властивості системи полімер-модифікований нанокарбон // Фізика аеродисперсних систем. – 2021. – № 59. – С. 17-25.
3. Шут М.І., Левандовський В.В., Січкара Т.Г., Янчевський Л.К. Загальна фізика. Спеціальний фізичний практикум. - К.: НПУ імені М.П. Драгоманова, 2017. – 190 с.
4. Лазаренко М.В., Баглюк С.В., Василенко С.Л., Заболотний В.Ф. Обробка результатів теплофізичних досліджень // Фізика конденсованих високомолекулярних систем. – 1997. – В. 2. – С. 77-79.

***Sichkar T.G., Rokytskyi M.O., Yanchevsky L.K., Rokytska H.V.,
Ursul K.V., Shut M.I.***

Heat physical properties of polymer composites based on polychlorotrifluoroethylene filled with thermally expanded graphite

SUMMARY

Based on research and comparative analysis of heat physical (specific heat capacity c_p , thermal coefficient of linear expansion α) properties of systems polychlorotrifluoroethylene (PCTFE) - nanodispersed thermally expanded graphite (TEG) and PCTFE - nanomodified silicon dioxide (SiO_2) TEG (30% SiO_2 for 70% TEG) the influence of the structural-morphological state of the components and their concentration, the level of interfacial interaction on the physical properties of nanocomposites has been studied.

It is established that the double effect of the modified nanofiller on the crystalline component of the matrix structure is that a more developed crystal structure is formed in the polymer-modified nanofiller interaction zones and, conversely, some amorphization in the peripheral zones. At the same time, increasing the concentration of the modified nanofiller leads to competition from the growth of neighboring crystallites and the ability to fix macromolecules "from both ends" on the particles of the modified nanofiller. Whereas in the case of unmodified dispersed TEG the existence of such competing factors led to their mutual compensation and, as a consequence, stabilization of reflex temperatures after reaching the percolation threshold and exceeding the percolation threshold, in the case of modified nanofiller when polymer-filler interactions percolation of the second factor predominates, which leads to a decrease in the temperatures of the corresponding reflexes almost to their values, which correspond to a pure matrix.

The work found that depending on the nanofiller concentration, the structure of the matrix and the system as a whole shows a transformation in the size of the inhomogeneity and

change in the size of the inhomogeneity of the system structure is associated with the transition from inhomogeneity as the size of crystallites, the growth of which is activated by nanofiller at low concentrations, through the percolation threshold, to inhomogeneities associated with coagulation of nanoparticles at concentrations exceeding the percolation threshold. Thus the case of nanofillers, it is not advisable to use concentrations that significantly exceed the percolation threshold, as this leads to coagulation of the filler particles and the corresponding loosening of the matrix.

It is also shown that modification of the nanofiller (TRG/30%SiO₂) increases intermolecular interaction in the filler-matrix system. Depending on the concentration of the filler, the structure of the matrix and the system as a whole demonstrates dynamic transformations in the size of the heterogeneity of the structure. Also, research results show that modified nanofiller is more active against the polymer matrix than unmodified, which is a consequence of the fact of the double action of the modified nanofiller on the matrix structure is manifested, which consists in the formation of a strong crystalline structure in the zones of influence of the nanofiller and amorphization of the matrix in the peripheral zones

Key words: *polymer, polychlorotrifluoroethylene, thermally expanded graphite, heat capacity, thermal expansion.*

**Сичкарь Т.Г., Рокицкий М.А., Янчевский Л.К., Рокицкая Г.В.,
Урсул К.В., Шут Н.И.**

Теплофизические свойства полимерных композитов на основе наполненного терморасширенным графитом полихлортрифторэтилена

АННОТАЦИЯ

На основе исследований и сравнительного анализа теплофизических (удельная теплоемкость c_p , термический коэффициент линейного расширения α) свойств систем полихлортрифторэтилен (ПХТФЭ) – нанодисперсный терморасширенный графит (ТРГ) и ПХТФЭ – наномодифицированный диоксидом кремния (SiO₂) ТРГ (30% SiO₂ на 70% ТРГ) изучалось влияние структурно-морфологического состояния компонент и их концентрации, уровня межфазного взаимодействия на физические свойства нанокompозитов.

В работе установлено, что модифицированный нанонаполнитель проявляет большую активность по отношению к полимерной матрице, чем немодифицированный. Показано, что в композитах проявляется двойное действие модифицированного нанонаполнителя на структуру матрицы, заключающуюся в образовании мощной кристаллической структуры в зонах воздействия нанонаполнителя и аморфизации полимерной матрицы в периферийных зонах. Выяснено, что результат аморфизации матрицы является уменьшение площади пиков температурных рефлексов на температурных зависимостях удельной теплоемкости и рост абсолютного значения температурного коэффициента линейного расширения при увеличении концентрации модифицированного ТРГ.

Ключевые слова: *полимер, полихлортрифторэтилен, терморасширенный графит, теплоемкость, тепловое расширение..*