

УДК:678:541.64:539.3

АНИЗОТРОПІЯ ТЕПЛОФІЗИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ВУГЛЕЦЕВОНАПОВНЕНИХ ЕПОКСИДНИХ КОМПОЗИТІВ, СФОРМОВАНИХ В МАГНІТНОМУ ПОЛІ

Студ. Л. О. Ластовецька, гр. ББТ-18

Науковий керівник доц. А. М. Шут

Київський національний університет технологій та дизайну

Мета та завдання. Дослідити вплив магнітного поля на питому теплоємність структурованих в постійному магнітному полі (ПМП) епоксидних полімерів (ЕП), наповнених багат шаровими вуглецевими нанотрубками (БВНТ).

Об'єкт та предмет дослідження. Об'єктом дослідження є епоксидно-діанова смола ЕД-20, отверджувач поліетиленполіамін, багат шарові вуглецеві нанотрубки (діаметр 15-20 нм, густина 2,05 г/см³). Вміст наповнювача становив 0,5 % об. Модифіковані зразки перебували у полі потужного електромагніту радіоспектрометра РЭ-1351 при напруженості поля 4,105 А/м протягом 4 годин у паралельному та перпендикулярному напрямках до вектора напруженості ПМП. Предметом дослідження є використання магнітних полів як

засобу модифікації полімерних композитних матеріалів.

Результати дослідження. Питома теплоємність C_p в інтервалі температур 74-493 К визначалась диференціальним скануючим калориметром. Відносна похибка становила $\varepsilon = \pm 2,5$ %. Аналіз експериментально отриманих залежностей $C_p(T)$ (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 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 незавершеність процесу отвердіння ЕП. З порівняння залежностей $C_p(T)$ для контрольних зразків ненаповненого і наповненого композитів, видно (рис. 3), що наповнювач дещо знижує значення C_p , це простежується на всьому інтервалі температур, а також вплив наповнювача відмічається появою переходу в області β -процесу (-20 °С). Чітко виявляється дія ПМП у вигляді підвищення значень C_p до 30% в області низьких температур (-120 – 50 °С). Далі на кривій композита, затверділого поперечно до вектора напруженості ПМП, поблизу температури -50 °С з'являється стрибкоподібний релаксацийний 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 °С помітно суттєве розходження значень C_p – до 20%. Можна стверджувати, що під впливом ПМП під час затвердіння сформувалися певні елементи зшивання, розмороження рухливості яких позначилися на поведінці β -процесу. Відомо [1], що за релаксацийний β -процес релаксацийний процес з енергією активації близькою до 50 кДж/моль обумовлений рухливістю оксифірного фрагменту

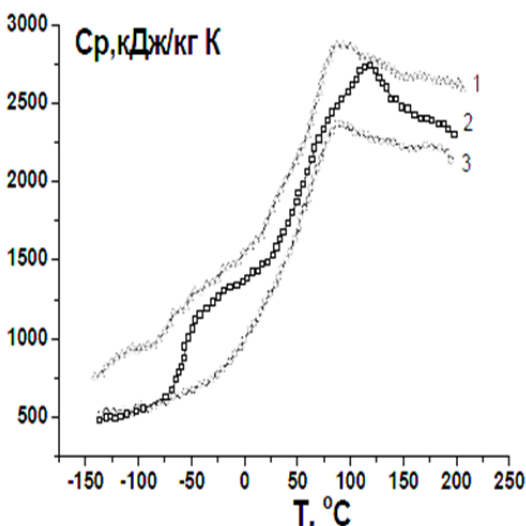


Рис. 1. Залежність $C_p(T)$ ненаповнених ЕП: 1- сформованих паралельно вектору напруженості ПМП; 2-перпендикулярно до вектору напруженості ПМП; 3- сформованих без ПМП

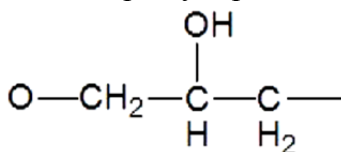


Рис. 2. Оксифірний фрагмент.

ланцюга (рис 2). Збільшення зшивання епоксидного полімеру за рахунок зменшення молекулярної маси олігомера або функціонального аміна призводить до значного збільшення

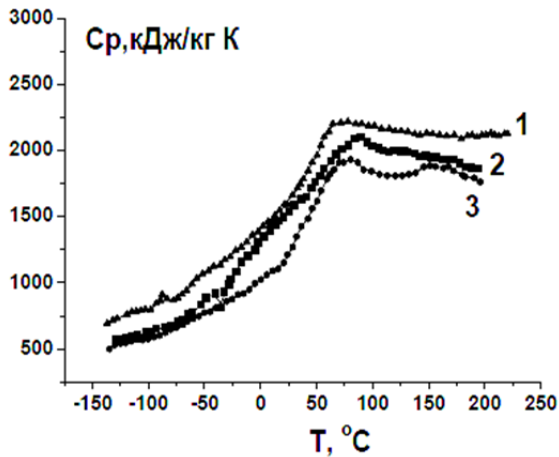


Рис. 3. Залежність $C_p(T)$ ЕП, наповнених 0,5% БВНТ: 1 – паралельно вектору напруженості ПМП, 2 – поперечно до вектора напруженості ПМП; 3 – сформованих в звичайному режимі.

ПМП і, відповідно, відповідає спільна для всіх епоксидних смол частина молекули. Можливо, цей орієнтованих поперек та вздовж вектора напруженості магнітного поля. Прояви анізотропії C_p в затверділих 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 досліджень пружних та оптико-механічних характеристик ЕП затверділих в ПМП [2]. Проте, в даному випадку відмінним є те, що найбільше значення анізотропії C_p спостерігається для зразків, затверділих вздовж напрямку магнітного поля, а не поперек. Це можна пояснити вищою молекулярною рухливістю макромолекул, порівняно зі зразками, затверділими впоперек напрямку магнітного поля, в яких молекулярна рухливість значно зменшується внаслідок зростання густини зшивання епоксидної сітки. Для зразків, наповнених БВНТ, ступінь анізотропії має дещо менше значення в порівнянні з ненаповненими, що можна пояснити відсутністю орієнтації нанотрубок [4] під дією постійного магнітного поля і зниженням орієнтації елементів епоксидної матриці.

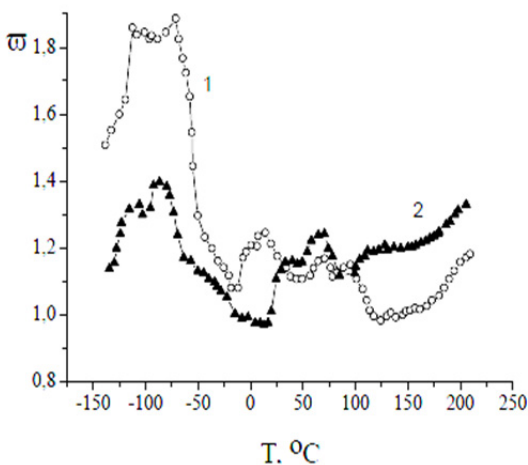


Рис. 4. Температурна залежність ступеня анізотропії питомої теплоємності ЕП ненаповнених (1) та наповнених 0.05% БВНТ

T_β . Отже, якщо β -перехід віднести до руху оксифірного фрагменту основного ланцюга молекули, то підвищення T_β може бути пов'язане з загальним зменшенням рухливості ланцюга при збільшенні густини зшивання. На кривих $C_p(T)$ ЕП, які наповнені 0,5% БВНТ (рис.3), видно, що в контрольних зразках температура β -переходу підвищилася до 20°C , тоді як в композиті, затверділому 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 отвердіння вздовж силових ліній магнітного поля. Вплив ПМП на анізотропію C_p можна характеризувати ступінню анізотропії: $\omega_m = \frac{C_{p\max}}{C_{p\min}}$, де $C_{p\min}$, $C_{p\max}$ – питомі теплоємності в зразках, затверділих у

Висновки. Проведені дослідження показали можливість в певних межах змінювати питому теплоємність ЕП, 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.

Ключові слова. Нанотрубки, епоксидні полімери, анізотропія, питома теплоємність.

ЛІТЕРАТУРА

1. Иржак В.И., Розенберг Б.А., Ениколопян Н.С. Сетчатые полимеры. Синтез, структура, свойства. – М.: Наука, 1979. – 248 с.
2. Малежик П.М., Шут М.І., Січкач Т.Г., Рокицький М.О. Вплив магнітного поля на оптико-механічні властивості епоксидно-амінних полімерів // Полімерний журнал. – 2012. – Т. 34, № 2. – С. 161-167.