



УДК 539.213:536.63

В. В. Корсканов

## Термодинаміка формування та теплофізичні властивості нанокompозитів на основі епоксидного полімеру та карбонанотрубок

(Представлено членом-кореспондентом НАН України Ю. Ю. Керчею)

*Досліджено теплофізичні властивості нанокompозитів (НК) на основі епоксидного полімеру (ЕП) та багатошарових карбонанотрубок (БКНТ). Виявлено зменшення температури склування, розширення температурного інтервалу склування у НК відносно ЕП, підвищення вільної енергії Гіббса та зменшення ступеня завершеності реакції зшивання ЕП з ростом вмісту БКНТ. Встановлено, що максимальна питома енергія взаємодії ЕП-БКНТ досягається при масовому вмісті нанонаповнювача  $w = 0,1 \div 0,4\%$ .*

Для надання ряду нових специфічних властивостей традиційним полімерним матеріалам (високої міцності, електропровідності, теплопровідності тощо) використовують їх модифікацію нанонаповнювачами, зокрема, багатошаровими карбонанотрубками (БКНТ) [1]. У попередній нашій роботі [2] було виявлено низький поріг перколяції електричної провідності у нанокompозитах на основі ЕП та БКНТ та стрибкоподібне підвищення теплопровідності при масовому вмісті БКНТ 0,1–0,5%. За результатами математичного моделювання в рамках перколяційної моделі на основі тривимірної прямокутної кубічної ґратки було показано, що саме ці концентрації відповідають появі у цих НК неперервного кластера із частинок БКНТ [3]. Метою даної роботи було вивчення енергетики взаємодії ЕП та БКНТ для виявлення термодинамічно вигідних умов формування НК на їх основі.

**Об'єкти та методи дослідження.** Основою для формування НК слугував епоксидіановий олігомер (ЕДО) на основі бісфенолу А з густиною  $\rho = 1150 \text{ кг/м}^3$  при 293 К (торгова марка DER 321 від DOW Chemical). Як отверджувач для ЕДО використовувався Polurox H354 (виробник UPPC (ФРН)).

Як нанонаповнювач для приготування НК брали БКНТ з густиною  $2100 \text{ кг/м}^3$ , зовнішнім діаметром 20 нм та питомою поверхнею  $196\,000 \text{ м}^2/\text{кг}$  [4].

Вихідний епоксидний полімер отримували змішуванням ЕДО з Polurox H354 у співвідношенні 100 : 52 вагових частин відповідно. Суміш витримували 24 год при кімнатній тем-

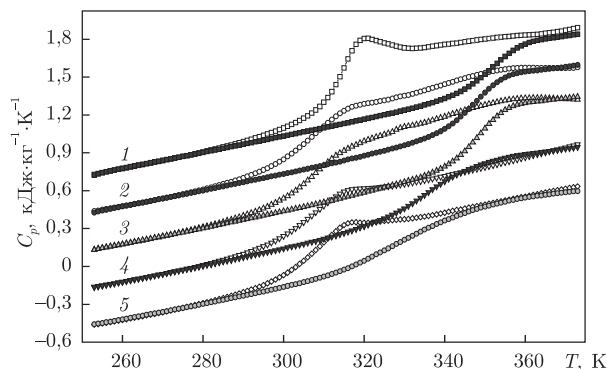


Рис. 1. Термограми ДСК досліджених зразків. Світлі позначення — зразки серії ЕП-I, темні — зразки серії ЕП-II. Масовий вміст БКНТ: 1 — 0%; 2 — 0,05% (термограми зсунуті по осі ординат на  $-0,4$  кДж/(кг · К)); 3 — 0,1% (термограми зсунуті по осі ординат на  $-0,6$  кДж/(кг · К)); 4 — 0,5% (термограми зсунуті по осі ординат на  $-0,9$  кДж/(кг · К)); 5 — 1,0% (термограми зсунуті по осі ординат на  $-1,2$  кДж/(кг · К))

пературі протягом часу, що відповідав технологічним вимогам виробника (ЕП-I). Подальше термічне зшивання проводили впродовж чотирьох годин при температурі 473 К (ЕП-II).

Формування НК здійснювали суміщенням розрахованої кількості БКНТ з ЕДО, активного перемішування та наступною обробкою ультразвуком при частоті 44 МГц протягом однієї години. Після додавання Polurox H354 та перемішування зразки ЕП-I+БКНТ формували на тефлоновій підложці при температурі 293 К протягом 24 год. Зразки ЕП-II+БКНТ були отримані високотемпературним доотвердженням зразків серії ЕП-I + БКНТ при температурі 473 К протягом 4 год.

Таким чином були отримані зразки ЕП та серії НК з масовим вмістом БКНТ від 0,05 до 1,0% та досліджені їх властивості.

Густина  $\rho$  зразків визначалася методом гідростатичного зважування в еталонному ізооктані. Термограми ДСК одержані в температурному інтервалі 253–443 К при швидкості нагрівання 5 К/хв за допомогою калориметра Q2000. Термодинамічні функції розраховувалися з термограм ДСК у температурному інтервалі 253–373 К. Зміна ентальпії зразків  $\Delta H$  у процесі ізобаричного нагрівання від температури  $T_1$  до  $T_2$  визначалася зі значень теплоємності при постійному тиску  $C_p$ :

$$\Delta H(T_1 \rightarrow T_2)(P = \text{const}) = \int_{T_1}^{T_2} C_p(T) dT. \quad (1)$$

Ентропію при кожній температурі  $T_i$  ( $T_1 \leq T_i \leq T_2$ ) знаходили як

$$\Delta S_{T_i} = \frac{\Delta H_{T_i}}{\Delta T_i}. \quad (2)$$

Зміна вільної енергії або енергії Гіббса ( $\Delta G$ ) визначалася таким чином [5]:

$$\Delta G_{T_i} = \Delta H_{T_i} - T_i \Delta S_{T_i}. \quad (3)$$

**Результати та обговорення.** Отримані температурні залежності теплоємності зразків (рис. 1) є типовими для НК на основі ЕП [6].

Ступінь завершеності реакції зшивання  $\alpha$  епоксидного полімера оцінювали за рівнянням ДіБенедетто, яке раніше підтвердило свою придатність для багатьох сітчастих полімерних систем, в тому числі і полімерних сіток на епоксидній основі [7]:

$$\alpha = \left[ \frac{\Delta C_p}{\Delta C_{p0}} \frac{T_{g\infty} - T_g}{T_g - T_{g0}} + 1 \right]^{-1}, \quad (4)$$

де  $T_{g0}$ ,  $\Delta C_{p0}$  — температура склування та стрибок теплоємності при склуванні неотвердженого ЕП;  $T_g$ ,  $\Delta C_p$  — відповідні значення для досліджуваного зразка;  $T_{g\infty}$  — температура склування ЕП після термічного доотвердження (рис. 2, а). Слід зазначити, що процес формування ЕП цілком відповідає всім критеріям сумісності компонентів, тобто супроводжується зменшенням ентропії (рис. 2, б) та вільної енергії (рис. 2, в).

Отримане значення  $T_g = 305,7$  К для ЕП-I значно перевищує відповідну величину для вихідного незшитого ЕП ( $T_{g0} = 242,0$  К), а стрибок теплоємності  $\Delta C_p = 0,547$  кДж/(кг·К) — значно менший  $\Delta C_{p0} = 0,951$  кДж/(кг·К) — для ЕП (рис. 2, а). Для зразка, що зазнав термообробки (ЕП-II), ці величини становлять  $T_g = 348,0$  та  $\Delta C_p = 0,382$  кДж/(кг·К) відповідно.

В табл. 1 наведені теплофізичні властивості досліджених зразків.

На термограмі ДСК для ЕП-I чітко вирізняється стрибок теплоємності при температурі склування  $T_g$ , на який накладається ендотермічний релаксаційний ефект в області температур 317–334 К (рис. 1). У термообробленому зразку (ЕП-II) ендотермічний ефект зникає, а  $T_g$  значно підвищується. На термограмах НК зразків серії ЕП-I з ростом вмісту БКНТ ендотермічний ефект стає значно меншим, а стрибок теплоємності при склуванні  $\Delta C_p$  зменшується. У зразках серії ЕП-II як  $T_g$ , так і  $\Delta C_p$  з ростом  $w_n$  проявляють тенденцію до зниження (рис. 1).

Подальше обговорення отриманих результатів будемо проводити шляхом аналізу концентраційних залежностей теплофізичних властивостей за результатами табл. 1.

Таблиця 1. Теплофізичні характеристики досліджених зразків

Зразок	$T_g$ , К	$\Delta T_g$ , К	$\Delta C_p$ , Дж/(кг·К)	$\rho$ , кг/м <sup>3</sup>	$\alpha$
ЕП-I	305,7	39,4	0,547	1166,0	0,724
ЕП-I + 0,05%БКНТ	306,6	45,2	0,530	1166,5	0,737
ЕП-I + 0,08%БКНТ	307,5	47,0	0,445	1167,0	0,776
ЕП-I + 0,1%БКНТ	309,3	48,6	0,408	1167,2	0,802
ЕП-I + 0,2%БКНТ	308,5	39,0	0,371	1168,0	0,812
ЕП-I + 0,3%БКНТ	308,8	39,6	0,358	1169,5	0,819
ЕП-I + 0,4%БКНТ	308,6	39,2	0,305	1170,5	0,840
ЕП-I + 0,5%БКНТ	308,7	39,4	0,291	1170,0	0,847
ЕП-I + 1,0%БКНТ	308,7	39,4	0,263	1168,0	0,912
ЕП-II	348,0	26,2	0,382	1167,0	1,000
ЕП-II + 0,05%БКНТ	346,5	25,3	0,454	1167,5	0,993
ЕП-II + 0,08%БКНТ	346,2	25,4	0,510	1168,0	0,991
ЕП-II + 0,1%БКНТ	345,5	25,3	0,530	1168,0	0,987
ЕП-II + 0,2%БКНТ	344,5	27,5	0,424	1169,0	0,985
ЕП-II + 0,3%БКНТ	342,0	30,2	0,420	1170,0	0,974
ЕП-II + 0,4%БКНТ	338,1	36,4	0,414	1171,0	0,957
ЕП-II + 0,5%БКНТ	336,0	40,4	0,410	1172,0	0,948
ЕП-II + 1,0%БКНТ	333,2	48,3	0,339	1168,2	0,945

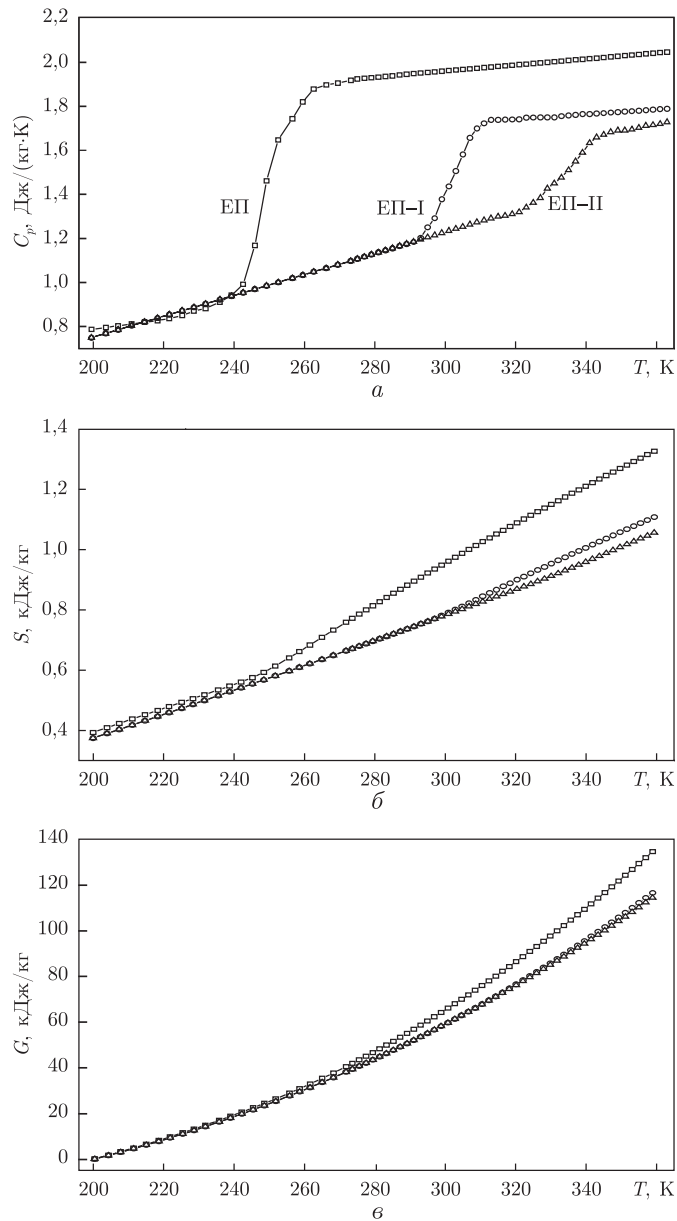


Рис. 2. Еволюція термограм ДСК при формуванні епоксидного полімеру (а), зміна ентропії в процесі формування ЕП (б), зміна вільної енергії Гіббса в процесі формування ЕП (в)

Підвищення температури склування зразків  $T_g$  серії ЕП-I разом з відповідним розширенням температурного інтервалу склування  $\Delta T_g$  і значним зменшенням  $\Delta C_p$  при збільшенні вмісту БКНТ до  $w_n = 0,1\%$  свідчать про те, що в даній області складів БКНТ виступає як армуючий наповнювач щодо ЕП і приводить до збільшення гетерогенності НК. При подальшому підвищенні  $w$  значення  $T_g$  і  $\Delta T_g$  проходять через максимум при  $w_n = 0,1\%$  і залишаються приблизно однаковими при вищих  $w_n$ . На нашу думку, при  $w_n > 0,1\%$  термодинамічний стан ЕП-I залишається сталим, а зменшення  $\Delta C_p$  відбувається за рахунок зростання кількості контактів полімер-НН внаслідок підвищення валової питомої поверхні БКНТ.

Для зразків серії ЕП-II температура склування у всьому інтервалі складів знижується з ростом  $w_n$ . Це свідчить про те, що у нанокompозитах БКНТ утворюють стеричні перешкоди для формування полімерної сітки, які діють на структуру НК подібно до пластифікатора. Інтервал склування  $\Delta T_g$ , проходячи через мінімум при  $w_n = 0,1\%$ , залишається приблизно сталим. Значення стрибка теплоємності  $\Delta C_p$  зростають при вмісті БКНТ  $w_n < 0,1\%$ , проходять через свій максимум при  $w_n = 0,1\%$  і тяжіють до зменшення при  $w_n > 0,1\%$ .

Обговорення результатів впливу термічного доотведення на теплофізичні властивості НК проведемо з аналізу складових рівняння (4). Різниця температур  $(T_g - T_{g0})$  формально відображає загальний ефект зшивання НК. Нижчі значення цієї різниці у ЕП-I відносно до ЕП-II свідчать про неповне зшивання компонентів у них. Зменшення значень  $(T_g - T_{g0})$  у ЕП-II зі збільшенням  $w_n$  свідчить про вплив БКНТ як стеричних перешкод для утворення сітки зв'язків навіть у цілком сформованому НК.

Значення  $\delta T_g = T_{g\infty} - T_g$  у рівнянні (4) може бути мірою завершеності процесу зшивання (табл. 1). При  $w \leq 0,1$  у ЕП-I  $\delta T_g$  зменшується і залишається приблизно сталим при подальшому збільшенні  $w$ . Для зразків серії ЕП-II величину  $\delta T_g$  приймали як сталу. Оскільки після термообробки НК залишаються дещо недошитими відносно ЕП-II, то зменшення різниці  $T_{gEP\infty} - T_{gNK\infty}$  (де  $T_{gEP\infty}$  — температура склування повністю сформованого ЕП,  $T_{gNK\infty}$  — НК) слід сприймати як зменшення щільності зшивки внаслідок виникнення стеричних обмежень при збільшенні вмісту БКНТ. Комбінація цих складових формули (4) цілком відзеркалює характер залежності ступеня завершеності реакції зшивання у ЕП зі зміною складу НК (табл. 1).

Аналіз процесу термічного зшивання ЕП та НК будемо проводити в рамках класичної термодинаміки [5].

Оскільки функцією стану термодинамічної системи є внутрішня енергія  $U$ , то перехід із стану I у стан II супроводжується зміною  $\delta U_{I,II} = U_{II} - U_I = \delta Q_{I,II} - \delta A_{I,II} (\delta Q_{I,II}$  — кількість теплоти, що надана системі,  $\delta A_{I,II}$  — робота, зроблена проти дії зовнішніх сил). У нашому випадку  $\delta A_{I,II} \approx 0$ . Звідси  $\delta U_{I,II} = U_{II} - U_I = \delta Q_{I,II} = \delta H_{I,II} = (H_{II} - H_I)$ . У НК зі зміною співвідношення компонентів енергія взаємодії полімер-наповнювач може бути розрахована як  $(\delta H_{I,II})_{EP-BKNT} = (\delta H_{I,II})_{NK} - (\delta H_{I,II})_{EP}$  (рис. 3, а). Тоді зміна ентропії  $\delta S_{EP-BKNT}$  та вільної енергії Гіббса  $\delta G_{EP-BKNT}$  (рис. 3, б) обчислюється за формулами (2) та (3). Згідно з термодинамікою [8], зростання  $\delta H_{EP-BKNT}$  слід сприймати як збільшення енергії, необхідної для формування НК при підвищенні  $w_n$ , збільшення  $\delta S_{EP-BKNT}$  — як супутнє зростання гетерогенності. Зростання  $\delta G_{EP-BKNT}$  добре корелює зі зниженням  $T_{g\infty}$  при підвищенні вмісту БКНТ (табл. 1).

Якщо при термодозшиванні ЕП ступінь завершеності реакції змінюється на  $\delta \alpha_{EP} = \alpha_{II} - \alpha_I$  і сумарна витрата енергії при цьому становила  $\delta H_{I,II}$ , то загальна енергія формування термодинамічної системи дорівнюватиме  $\delta H_{\infty} = \delta H_{I,II} / (\alpha_{II} - \alpha_I)$ . Енергія, що має бути втрачена на термічне дозшивання НК, дорівнює  $\delta H_{NKзш} = \delta H_{EPзш} (\delta \alpha_{NK} / \delta \alpha_{EP})$ . Внесок від взаємодії ЕП і БКНТ розраховується як різниця між енергіями, які затрачені на формування ЕП та НК, тобто  $\delta H_{EP-BKNT} = \delta H_{NK} - \delta H_{EP}$ . Рис. 3, в свідчить, що максимальна енергія взаємодії полімер-нанонаповнювач досягається при  $w_n = 0,1 \div 0,4$ . Очевидно це і є одним із факторів, що забезпечують досягнення оптимальних електро- та теплопровідних властивостей досліджених НК [2].

Таким чином, в результаті проведених досліджень при збільшенні вмісту БКНТ виявлено зменшення температури склування, розширення температурного інтервалу склування

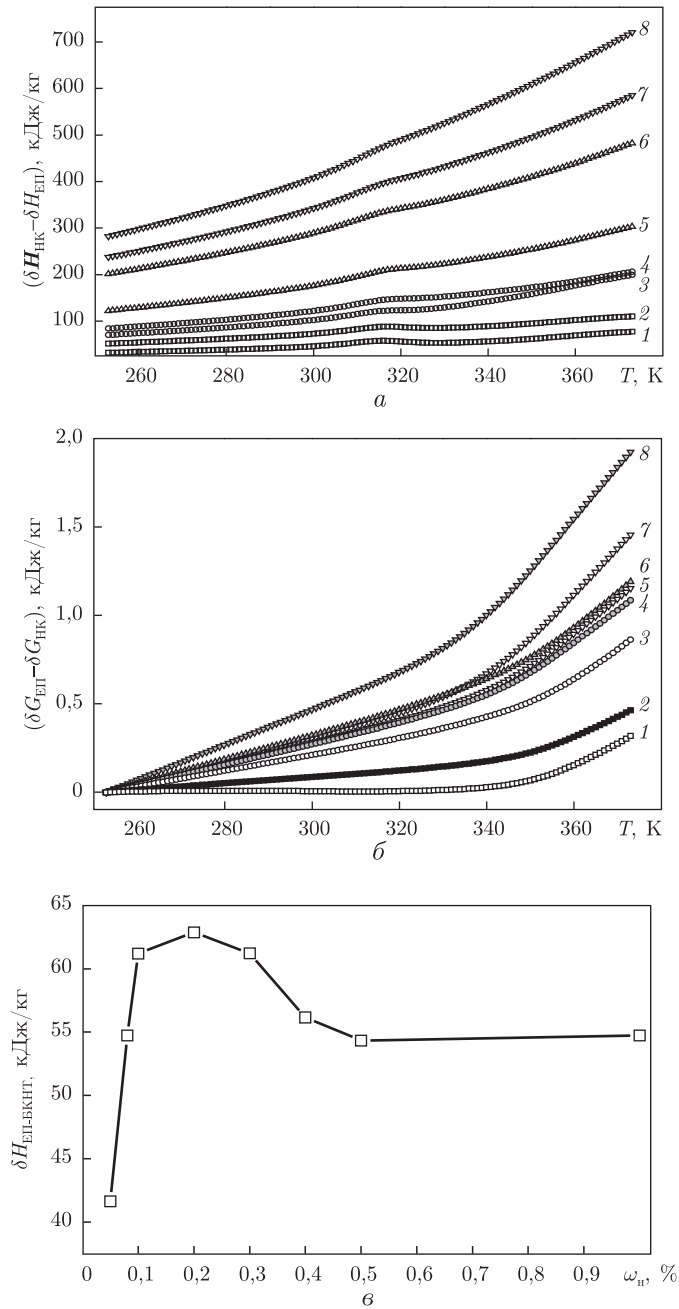


Рис. 3. Температурна залежність ентальпії взаємодії полімер БКНТ (а) та зміни вільної енергії Гіббса  $\delta G_{\text{EP-BKNT}}$  (б). Масовий вміст БКНТ: 1 – 0,05%; 2 – 0,08%; 3 – 0,1%; 4 – 0,2%; 5 – 0,3%; 6 – 0,4%; 7 – 0,5%; 8 – 1,0%. Концентраційна залежність внеску енергії взаємодії полімер-наповнювач у загальну енергетику формування НК (в)

у НК відносно ЕП-II, підвищення вільної енергії Гіббса та зменшення ступеня завершеності реакції зшивання ЕП. Встановлено, що максимальна питома енергія взаємодії ЕП-БКНТ досягається при масовому вмісті нанонаповнювача від 0,1 до 0,4%.

1. Pantano A., Modica G., Cappello F. Multiwalled carbon nanotube reinforced polymer composites // Materials Science and Engineering. – 2008. – No 1–2. – P. 222–227.
2. Корсканов В. В., Мамуня Є. П., Карпова І. Л. та ін. Тепло- та електропровідність наноаповненого епоксидного полімеру // Полімер. журн. – 2011. – **33**, № 2. – С. 107–110.
3. Корсканов В. В., Мамуня Є. П., Бардаш Л. В., Файнлейб А. М. Электропроводность нанокомпозитов на основе сетчатых полимеров и карбонанотрубок // Доп. НАН України. – 2012. – № 12. – С. 111–117.
4. Лемеш Н. В., Лысенков Э. А., Гомза Ю. П. и др. Структура многослойных углеродных нанотрубок, полученных каталитическим разложением этилена на наночастицах никеля // Укр. хім. журн. – 2010. – **76**, № 5. – С. 29–36.
5. Базаров И. П. Термодинамика. – Москва: Высш. шк., 1991. – 376 с.
6. Lopez I. J., Dolidze V., Aliev F. M. Relaxation processes in polymers filled with nanoparticles // J. of Non-Crystalline Solids. – 2010. – **356**, No 11–17. – P. 574–577.
7. Montserrat S. Effect of crosslinking density on  $\Delta C_p(T_g)$  in an epoxy network // Polymer. – 1995. – **36**. – No 2. – P. 435–436.
8. Кайзер Дж. Статистическая термодинамика неравновесных процессов / Пер. с англ. Ю. Л. Климонтовича. – Москва: Мир, 1990. – 608 с.

Інститут хімії високомолекулярних сполук  
НАН України, Київ

Надійшло до редакції 11.06.2013

**В. В. Корсканов**

### **Термодинамика формирования и теплофизические свойства нанокомпозитов на основе эпоксидного полимера и карбонанотрубок**

*Исследованы теплофизические свойства нанокомпозитов (НК) на основе эпоксидного полимера (ЭП) и многослойных карбонанотрубок (МКНТ). Обнаружено снижение температуры стеклования, расширение температурного интервала стеклования в НК по отношению к ЭП, повышение свободной энергии Гиббса и уменьшение степени завершенности реакции сшивания с ростом содержания МКНТ. Установлено, что максимальная удельная энергия взаимодействия ЭП-МКНТ достигается при массовом содержании наноапполнителя  $w = 0,1 \div 0,4\%$ .*

**V. V. Korskanov**

### **Thermodynamics of formation and thermophysical properties of the nanocomposites based on epoxy polymer and carbon nanotubes**

*The thermophysical properties of the nanocomposites (NC) based on epoxy polymer (EP) and multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) have been investigated. Reduction of the glass temperature, expansion of the glass transition interval, increase of the Gibbs free energy, and reduction of the degree of crosslinking, as MWCNTs content increases, are found. It is established that the maximum specific energy of interaction of EP-MWCNTs has been reached at the mass content of a nanofiller  $w = 0.1 \div 0.4\%$ .*