

УДК 532.74:536.6:539.3

Корсканов В.В.¹, Карпова И.Л.¹, Рухайло Н.В.¹, Лобок С.И.¹, Долгошей В.Б.²

¹ Институт химии высокомолекулярных соединений, НАН Украины, г. Киев

² Киевский национальный университет архитектуры и строительства, г. Киев

КОМБИНИРОВАННЫЙ КАЛОРИМЕТРИЧЕСКИЙ МОДУЛЬ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Представлена конструкция и принцип работы комбинированного калориметрического модуля (ККМ) для комплексного исследования теплофизических свойств композиционных материалов в широком интервале температур. На основании полученных с помощью ККМ результатов описаны термодинамические свойства нанокompозитов (НК) на основе эпоксидого полимера и карбонанотрубок (КНТ). Показано, что экстремальные изменения термодинамических свойств при массовом содержании КНТ в НК $w = 0,3-0,4\%$ являются результатом самоассоциации компонентов и приводят к образованию в полимерной матрице непрерывного теплопроводного кластера из наночастиц КНТ, который обуславливает резкое повышение теплопроводности и температуропроводности.

Представлена конструкція і принцип роботи комбінованого калориметричного модуля (ККП) для комплексного дослідження теплофізичних властивостей композиційних матеріалів в широкому інтервалі температур. На підставі отриманих за допомогою ККМ результатів описані термодинамічні властивості нанокompозитів (НК) на основі епоксидів полімеру і карбонанотрубок (КНТ).

Показано, що екстремальні зміни термодинамічних властивостей при масовому вмісті КНТ в НК $w = 0,3-0,4\%$ є результатом самоасоціації компонентів і призводять до утворення в полімерній матриці безперервного теплопровідного кластера з наночастинок КНТ, що обумовлює різке підвищення теплопровідності і температуропровідності.

A design and principle of operation of the combined calorimeter module (CCM) for the integrated study of thermal properties of composite materials in a wide range of temperatures. Based on the results of using the CMC described thermodynamic properties of nanocomposites (NC) epoxy-based polymer and karbonanotrubok (CST). It has been shown that extreme changes in thermodynamic properties when the mass content of the CST in NC $w = 0,3-0,4\%$ are the

result of samoasotsiatsii components and result in the formation of the polymer matrix in a continuous heat-conductive nanoparticle cluster of CST, which causes a sharp increase in the thermal conductivity and thermal diffusivity.

Введение

Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) является одним из основных методов исследования свойств новых материалов [1]. Одновременно этот метод является самым информативным с точки зрения адекватного определения температурных переходов, агрегатного и термодинамического состояния вещества. Использование стандартного ДСК, наряду с температурно-модулированным ДСК, позволяет определять энергию взаимодействия в композиционных материалах и оценивать энергетические эффекты реструктуризации или доотверждения в процессе нагревания [2]. В последние годы значительно возрос интерес к результатам методов ДСК, поскольку они позволяют полностью описать термодинамическое поведение исследуемого вещества [3–5]. Это, в свою очередь, привело к появлению на рынке научного оборудования микрокалориметров производства многих известных фирм (Mettler, TA Instruments, Setaram Instrumentation, DuPont и др.).

Большинство современных микрокалориметров предполагают проведение ДСК измерений на образцах массой не более десяти миллиграмм. Такие малые навески образцов вносят значительную ошибку в точность определения теплоёмкости, поскольку в этом случае масса образца сравнима с массой самой измерительной ячейки. Микрокалориметры не могут адекватно применяться и для исследования композиционных материалов, размеры гетерогенности которых сравнимы с размерами образца. Малые навески гетерогенных образцов также не могут быть исследованы в режимах высоких скоростей нагрева, поскольку период внутримолекулярных перестроек в них будет опаздывать за временем изменения внешнего температурного поля. Поэтому для исследования композиционных материалов сложного химического состава применяют калориметры с массой навески от 500 мг до нескольких грамм.

В данной работе представлено устройство и принцип работы уникального комбинированного калориметрического модуля (ККМ) для комплексного исследования теплофизических свойств композиционных материалов в широком интервале температур.

Работа модуля основана на принципе поддержания *стационарного теплового потока*, что выгодно его отличает от традиционных ДСК, работающих по принципу нагрева с постоянной скоростью, который не учитывает возрастание тепловых потерь в высокотемпературной области исследований. Модуль позволяет одновременно

сканировать два независимых образца одними и теми же тепловыми потоками. Это дает возможность оперативно регистрировать тонкие отличия теплофизических свойств материалов. Полученные результаты особенно эффективны для определения влияния малых добавок модификатора на свойства материалов. Данные модуля станут незаменимыми при определении разницы в свойствах исследуемой пары образцов в непосредственной окрестности тепловых переходов: стеклование, затвердевание, кристаллизация, плавление и т. д.

Конструкция и принцип работы модуля

Конструктивно модуль представляет собой четыре идентичных калориметрических ячейки в виде термопарных термобатарей. Функционально модуль является спаренным сканирующим калориметром; на диатермической оболочке дифференциально подключенным к общему эталону. Такое подключение обеспечивает адекватное сравнение результатов обеих исследуемых образцов. Одна из ячеек (задающая) содержит образец эталонного кварца, и используется в качестве датчика для системы управления тепловым потоком. Сигнал с этой ячейки, включенный дифференциально с задающим опорным напряжением, поступает на электронную схему регулирования, которая поддерживает заданный тепловой поток постоянным на протяжении всего эксперимента. Другая ячейка (эталонная) содержит идентичный, задающей ячейке образец кварца и служит для расчета теплофизических свойств по табличным значениям эталонного кварца [7]. В остальных двух измерительных ячейках размещаются исследуемые образцы. Для обеспечения точного контроля температуры каждая из ячеек оснащена индивидуальной термопарой. Контроль за процессом нагрева осуществляется с помощью отдельных термопар, размещенных в корпусе модуля и вблизи нагревательного элемента.

Общий вид ККМ с открытой крышкой измерительной ячейки представлен на рис 1а. Глубокое охлаждение модуля перед началом исследований до минимально низкой температуры достигается путём погружения измерительной ячейки в сосуд Дьюара с жидким азотом (рис. 1б). Одновременно сосуд Дьюара служит адиабатической оболочкой для измерительного блока.

Теплоёмкость образцов рассчитывается по формуле [8]:

$$C_{p_{обр}} = \frac{u_{обр} / u_{эталон} \cdot k_1 - h_1}{m_{обр}}, \quad (1)$$

где: $u_{обр}$ – измеренное ЭДС образцов, $u_{эталон}$ – измеренное ЭДС эталонной ячейки, $m_{обр}$ – масса образца, k_1 и h_1 – калибровочные константы прибора для определения теплоёмкости по образцам эталонного кварца различной массы.

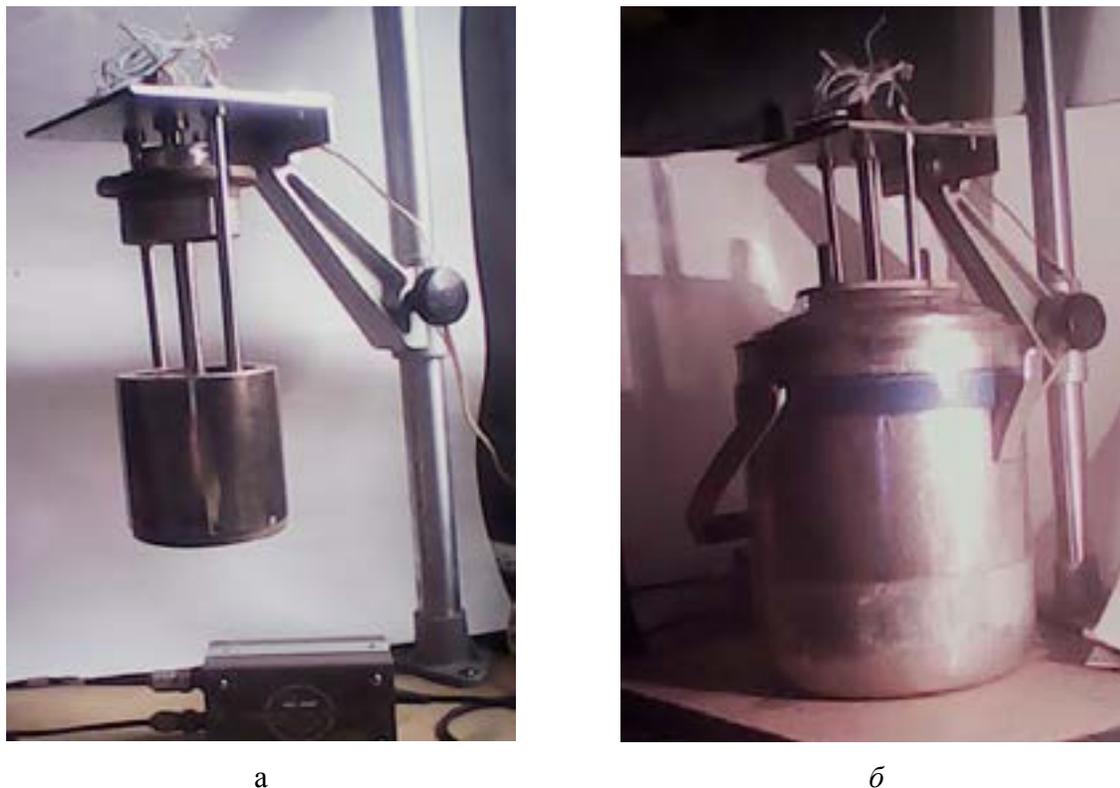


Рис. 1. Общий вид модуля с открытой крышкой (а), в сосуде с жидким азотом (б)

Одним из необходимых условий для адекватного определения теплопроводности вещества есть обеспечение идеального теплового контакта между образцом и измерительной ячейкой. Поэтому для калибровки ККМ по теплопроводности изготавливали цилиндрические образцы эталонного кварца различной высоты специально шлифованных к размерам измерительных ячеек.

После проведения отдельной калибровки получали константы прибора k_2 и h_2 для определения теплопроводности образцов по формуле [9]:

$$\lambda_{обр} = \frac{h_{обр} \cdot m_{обр} / \rho_{обр}}{u_{обр} / u_{эталон} \cdot k_2 \cdot S_{яч} - h_2}, \quad (2)$$

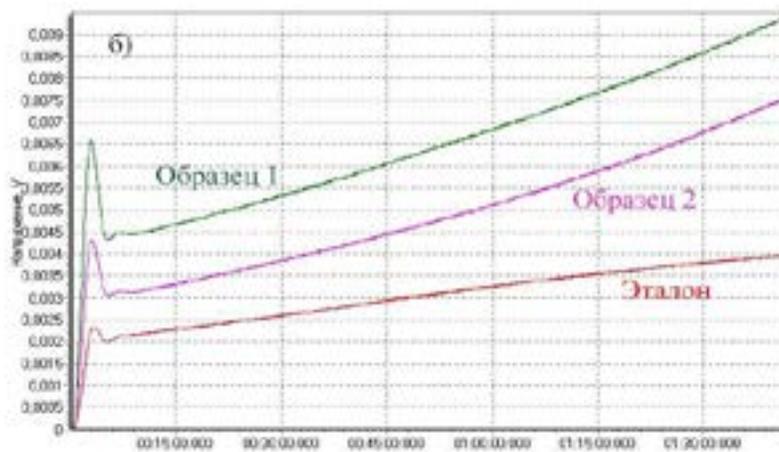
где: $\rho_{обр}$ – плотность образца, измеренная независимым методом, $h_{обр}$ – высота образца массой $m_{обр}$ в ячейке с площадью основы $S_{яч}$.

Для регистрации всех сигналов использовали 16-тиканальный высокочувствительный аналогово-цифровой преобразователь (АЦП) TRITON-600ТС, который оснащён встроенным датчиком опорного канала («холодного спая» термопары,

регистрирующую текущую температуру). Калибровку датчика по температуре в интервале $-190^{\circ}\text{C} \div 500^{\circ}\text{C}$ ($86\text{K} \div 773\text{K}$) производили по табличным данным [7]. TRITON-600ТС снабжен специальной прикладной программой, которая позволяет контролировать работу модуля в online режиме, а также изменять параметры регистрации данных в процессе эксперимента. Стандартный вид экрана компьютера в online режиме приведен на рис. 2б.



а



б

Рис. 2. а) Общий вид АЦП: 1 – датчик опорного канала. б) Зависимость ЭДС измерительных ячеек от текущего времени проведения эксперимента (стандартный вид экрана компьютера в online режиме при калибровке модуля с помощью образцов эталонного кварца).

Основные технические и эксплуатационные характеристика модуля приведены в табл. 1.

Таблица 1.

Основные технические характеристики ККМ

Количество измерительных ячеек	2
Температурный интервал измерений	$-190^{\circ}\text{C} \div 500^{\circ}\text{C}$
Точность определения температурных переходов	$0,1^{\circ}\text{C}$
Масса навески образца	$0,1\text{ г} \div 4,0\text{ г}$
Скорость нагревания	$1,0^{\circ}\text{C}/\text{мин} \div 10^{\circ}\text{C}/\text{мин}$
Шаг регистрации данных	$100\text{ мсек} \div 1,0\text{ час}$
Точность определения теплоемкости	$1,0\% \div 5,0\%^{*}$
Точность определения теплопроводности	$2,0\% \div 10,0\%^{**}$

* В зависимости от массы образца,

** В зависимости от размеров образца

Исследование теплофизических свойств и процессов теплопереноса в нанокompозитах на основе эпоксидного полимера и карбонатотрубок

Объектами исследования служили наполненные нанокompозиты (НК) на основе эпоксидного полимера (ЭП) с массовым содержанием карбонатотрубок (КНТ) w от 0,05 до 1,0%.

Для получения НК использовали эпоксидиановый олигомер (ЭДО) на основе бисфенола А (торговая марка DER 321 від DOW Chemical). Как отвердитель был использован Polurox H354 (производитель UPPC (ФРГ)). Установлено, что низкая вязкость DER 321 (500 мПа·с при 298 К) обеспечивает равномерное диспергирование КНТ в полимерной матрице.

В качестве нанонаполнителя для формирования НК использовали КНТ плотностью 2100 кг/м³, внешним диаметром 20 нм, удельной поверхностью 196 000 м²/кг [10].

Образцы исходного ЭП и НК всех составов получали путем смешения компонентов и дальнейшем отверждением при 293 К в вакуумном шкафу в течение 24 часов. Термическое доотверждение производили при 473 К в течение 4 часов.

Термограммы ДСК при скорости нагревания 2 К/мин. получали в температурном интервале 173 ÷ 473 К с относительной погрешностью на более 2%.

Теплопроводность определяли в температурной области 293 ÷ 473 К с относительной погрешностью, не превышающей 5%.

Плотность ρ образцов определяли методом гидростатического взвешивания в эталонном изооктане (табл. 2). Аддитивные значения плотности рассчитывали по формуле:

$$\rho_{add} = (1-w) \cdot \rho_{п} + w \cdot \rho_{н}, \quad (3)$$

где $\rho_{п}$ и $\rho_{н}$ – соответственно, плотности полимерной матрицы и наполнителя.

Из табл. 2 следует, что экспериментальные значения ρ до $w \leq 0,5$ хорошо описываются аддитивной закономерностью (3). При $w > 0,5$ наблюдается значительное отклонение ρ от аддитивных значений в сторону меньших величин. Это значит, что для этих составов характерна микропористость. Проведённые оценки показали, что относительное содержание микропор при $w = 1,0$ составляло 0,85%. При увеличении w относительная пористость повышается. Есть основания ожидать, что наличие такой пористости в образцах при $w \geq 1,0$ приведет к значительному уменьшению их теплопроводности.

На термограммах ДСК (рис. 3) наблюдается скачок теплоемкости ΔC_p при температуре стеклования T_g . Полученные результаты свидетельствуют о том, что влияние нанонаполнителя на полимерную матрицу сказывается в довольно узком температурном интервале – 293 ÷ 373 К (выделено пунктирными линиями).

При повышении содержания КНТ температурный интервал стеклования ΔT_g расширяется, а скачок теплоемкости, скачок ΔC_p , после начального повышения, проходит через максимум при $w = 0,1\%$ и проявляет тенденцию к понижению при больших w (табл. 2). Температура стеклования монотонно понижается с ростом содержания КНТ в НК, очевидно, вследствие наличия стерических препятствий для сшивания ЭП в виде наночастиц КНТ.

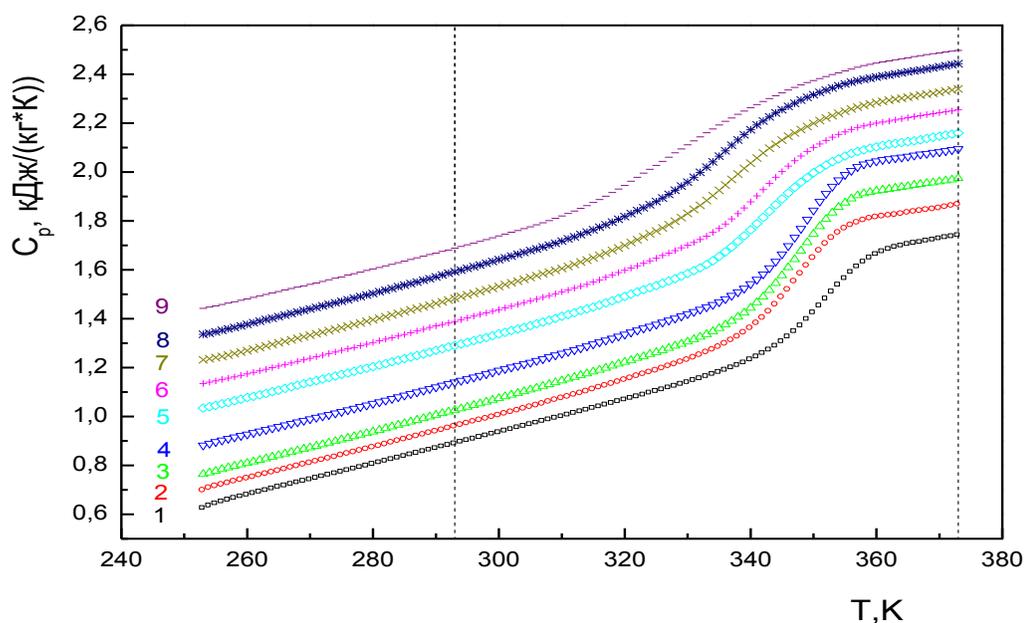


Рис. 3. Термограммы ДСК образцов. Массовое содержание КНТ: 1 – 0%, 2 – 0,05%, 3 – 0,08%, 4 – 0,1%, 5 – 0,2%, 6 – 0,3%, 7 – 0,4%, 8 – 0,5%, 9 – 1,0% (термограммы сдвинуты по оси ординат одна относительно другой на 0,1 кДж/(кг·К)).

Температура стеклования, полностью отверждённого ЭП ($T_{g\infty} = 248,0\text{ К}$), значительно превышает соответствующую величину исходного несшитого ЭП ($T_{g0} = 242,0\text{ К}$ [11]). При этом скачок теплоёмкости $\Delta C_{p\infty} = 0,382\text{ кДж/(кг·К)}$ значительно ниже, чем у исходного ($\Delta C_{p0} = 0,951\text{ кДж/(кг·К)}$) [11]. Степень завершенности реакции сшивания α для ЭП оценивали по данным из табл. 2 с помощью уравнения ДиБенедетто, которое оказалось наиболее применимо для большинства сетчатых полимеров [12]

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

где $T_{g0}, \Delta C_{p0}$ – температура стеклования и скачок теплоёмкости при стекловании исходного ЭП, $T_{g\infty}, \Delta C_{p\infty}$ – температура стеклования и скачок теплоёмкости для полностью сшитого ЭП, $T_g, \Delta C_p$ – соответствующие значения для исследуемого НК.

Полученные значения α уменьшаются с повышением w (табл. 2), что может служить дополнительным подтверждением увеличения их структурной дефектности (пористости).

Термодинамические функции рассчитывали из экспериментальных термограмм ДСК в температурном интервале 293 ÷ 423 К [13].

Изменение энтальпии образцов ΔH в процессе изобарического нагревания от температуры $T_1 = 253\text{К}$ до $T_2 = 423\text{К}$ рассчитывали из экспериментальных значений C_p

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

Энтропию при каждой температуре T_i ($T_1 \leq T_i \leq T_2$) находили как

$$\Delta S_{T_i} = \Delta H_{T_i} / \Delta T_i.$$

Значения термодинамических функций к конечной температуре измерений (423К) приведены в табл. 2.

Таблица 2.

Теплофизические свойства исследованных образцов

№	$w, \%$	$\rho, \text{кг/м}^3$	$\rho_{add}, \text{кг/м}^3$	$T_g, \text{К}$	$\Delta T_g, \text{К}$	$\Delta C_p, \text{Дж/(г·К)}$	α	$\Delta H_{423\text{К}}, \text{Дж/г}$	$\Delta S_{423\text{К}}, \text{Дж/(г·К)}$
1	0	1167	1167	348,0	26,2	0,382	1,000	285,6	0,901
2	0,05	1167,5	1167,6	346,5	25,3	0,454	0,994	286,0	0,913
3	0,08	1168	1168,0	346,2	25,4	0,510	0,993	287,7	0,919
4	0,1	1168,2	1168,2	345,5	25,3	0,530	0,990	288,9	0,922
5	0,2	1169,5	1169,4	344,5	27,5	0,424	0,986	290,9	0,929
6	0,3	1170,5	1170,6	342,0	30,2	0,420	0,976	296,1	0,932
7	0,4	1171,5	1171,8	338,1	36,4	0,414	0,960	295,2	0,929
8	0,5	1173	1173,0	336,0	40,4	0,410	0,951	293,4	0,925
9	1,0	1169	1179,0	333,2	48,3	0,339	0,939	292,8	0,924

Значения $\Delta H_{423\text{К}}$ и $\Delta S_{423\text{К}}$ после начального повышения проходят через максимум при $w = 0,3\%$ и проявляют тенденцию к понижению при больших w . Это значит, что при малых добавках КНТ происходит разупорядочение полимерной матрицы (рост энтропии,

падение температуры стеклования). При $w > 0,3\%$ падение энтропии свидетельствует о процессах самоассоциации компонентов в отдельные кластеры.

Для сравнения с результатами ДСК, температурная зависимость теплопроводности образцов приведена на рис. 4а в интервале $293 \div 373$ К.

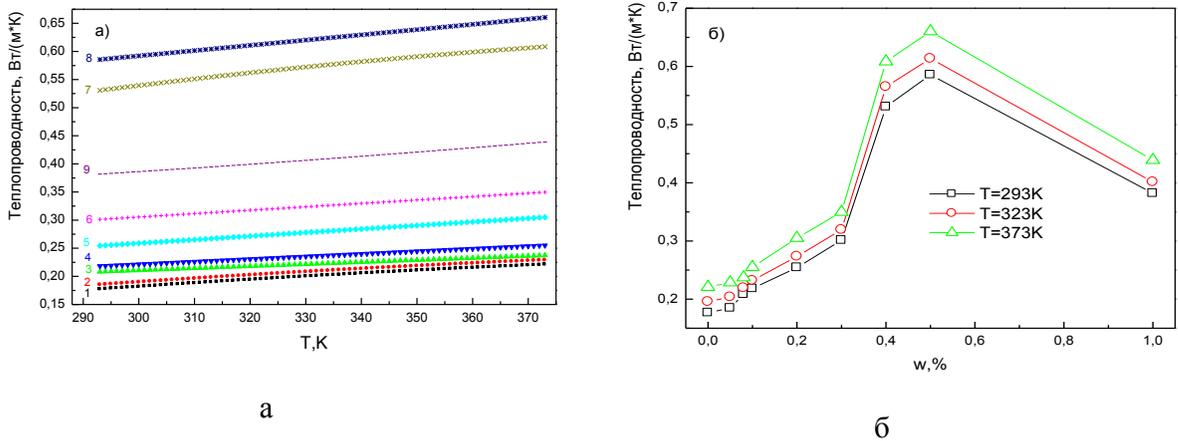


Рис. 4. Температурная зависимость теплопроводности НК (а) (обозначения идентичны рис. 3). Зависимость теплопроводности от состава НК при разных температурах (б).

Рис. 4б свидетельствует о значительном, но неаддитивном повышении теплопроводности НК с увеличением содержания КНТ. Интенсивное увеличение теплопроводности в области составов от $w = 0,3\%$ до $w = 0,4\%$ может быть результатом образования непрерывного кластера из теплопроводных наночастиц КНТ. Уменьшение λ при $w > 0,5\%$ - результат образования пористой структуры.

Коэффициент температуропроводности a при комнатной температуре (293К) определяли в соответствии с классическим соотношением [13]:

$$a = \frac{\lambda}{C_p \cdot \rho}, \tag{5}$$

где λ и C_p – соответственно, теплопроводность и теплоёмкость, измеренные с помощью ККМ, ρ – плотность, которую определили методом гидростатического взвешивания в эталонном изооктане.

Подставив уравнение (4) экспериментальные значения λ из рис. 4а, C_p – из рис. 3 и ρ – из табл. 2 получим концентрационную зависимость температуропроводности для комнатной температуры $a_{293к}$ (рис. 5а). Следует отметить, что концентрационные зависимости λ и a закономерно имеют сходный характер. Для расчета температуропроводности при повышенных температурах необходимо дополнительно привлечь результаты высокотемпературной дилатометрии.

С технологической точки зрения наиболее ценным параметром для расчета процессов переработки и формирования композиционных материалов является удельная температуропроводность $a_{y\delta}$, приведенная к единице объема. Значения $a_{y\delta}$ оценивали путём комбинации экспериментальных данных различных экспериментов [8]

$$a_{y\delta} = a/V = a \cdot \rho = \lambda/C_p, \text{ кг/(с}\cdot\text{м)}, \quad (6)$$

где λ (в Дж·м/(с·м²·К) и C_p (в Дж/(кг·К) – экспериментальные значения теплопроводности и теплоёмкости, соответственно.

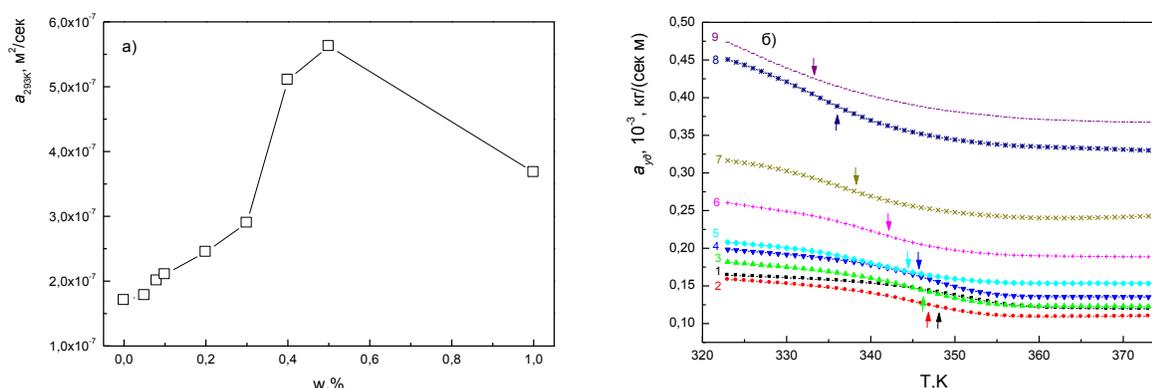


Рис. 5. Зависимость температуропроводности от состава НК при температуре 293 К (а). Температурная зависимость удельной температуропроводности (б) (обозначения образцов те же, что и на рис. 3 и 4а, стрелками обозначены температуры стеклования каждого из образцов).

Выводы

Обнаружено, что при повышении содержания КНТ температурный интервал стеклования НК расширяется, а скачок значения теплоемкости после начального повышения проходит через максимум при $w = 0,1\%$ и проявляет тенденцию к понижению при больших w .

Вследствие наличия стерических препятствий для сшивания ЭП в виде наночастиц КНТ, температура стеклования монотонно понижается с ростом содержания КНТ в НК.

Показано, что экстремальные изменения термодинамических свойств при массовом содержании КНТ в НК $w = 0,3\div 0,4\%$ являются результатом самоассоциации компонентов и приводят к образованию в полимерной матрице непрерывного теплопроводного кластера

из наночастиц КНТ, который обуславливает резкое повышение значений теплопроводности и температуропроводности.

Перечень ссылок

1. *Wunderlich B.* Thermal Analysis of Materials // Springer.– 2005. – 907 p.
2. *McHugh J., Fideu P., Herrmann A., Stark W.* Determination and review of specific heat capacity measurements during isothermal cure of an epoxy using TM-DSC and standard DSC techniques. Test method // Polymer testing. – 2010. – Vol. 29. – P. 759 - 765.
3. *Spiropoulou E., Brown J., Pantazopoulos G., Voulgaris D.* Investigation of power failure of a heating device operated in a differential scanning calorimeter (DSC) // Engineering Failure Analysis. – 2015. – Vol. 55. – P. 360 - 369.
4. *Drissi S., Eddhahak A., Caré S., Neji J.* Thermal analysis by DSC of Phase Change Materials, study of the damage effect // Journal of Building Engineering. – 2015. – Vol. 1. – P. 13 - 19.
5. *Rathgeber Ch., Miró L., Cabeza L.F., Hiebler S.* Measurement of enthalpy curves of phase change materials via DSC and T-History: When are both methods needed to estimate the behaviour of the bulk material in applications? // Thermochemica Acta. –2014. – Vol. 596. – P. 79 - 88.
6. *Waszkielis K.M., Białobrzewski I., Nowak K.W., Dzadz Ł., Dach J.* Determination of the thermal conductivity of composted material // Measurement. – 2014. – Vol. 58. – P. 441 - 447.
7. *Кэй Дж., Лэби Т.* Таблицы физических и химических постоянных. М.:–1962. – 248 с.
8. *Бернштейн В.А., Егоров В.М.* Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров. – Л.: Химия, 1990. – 256 с.
9. *Hu M., Yu D., Wei J.* Thermal conductivity determination of small polymer samples by differential scanning calorimetry // Polymer Testing. – 2007. – Vol. 26. – P. 333 – 337.
10. *Лемеш Н.В., Лысенков Э.А., Гомза Ю.П., Клепко В.В.* и др. Структура многослойных углеродных нанотрубок, полученных каталитическим разложением этилена на наночастицах никеля. // Український хімічний журнал. – 2010. – Т. 76, №5. – С. 29 - 36.
11. *Корсканов В.В.* Термодинаміка формування та теплофізичні властивості нанокомпозитів на основі епоксидного полімеру та карбонанотрубок // Доповіді НАН України. – 2013. – №11. – С. 83 - 89.

12. Крамаренко В.Ю., Dudkin S.M., Alig I., Привалко В.П. Влияние функциональности мономеров на кинетику формирования и свойства алифатических полиизоциануратов // Высокомол. соед. – 2006. – Сер. А. – Т. 48, № 11. – С. 1957 - 1967.
13. Базаров И.П. Термодинамика. М.: Высшая школа, 1991. – 376 с.