

УДК 678.01:539.2:537.63

ВПЛИВ СТАЛОГО МАГНЕТНОГО ПОЛЯ НА СТРУКТУРУ, ТЕРМОМЕХАНІЧНІ ТА ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ СИСТЕМ НА ОСНОВІ ЕПОКСИДНОГО ПОЛІМЕРУ, ОКСИДІВ МЕТАЛІВ ТА ПОЛІАНІЛІНУ

В. Л. ДЕМЧЕНКО, В. О. ВІЛЕНСЬКИЙ, В. І. ШТОМПЕЛЬ

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, Київ

Досліджено структуру, термомеханічні та електрофізичні властивості систем на основі епоксидного полімеру, оксидів металів Al_2O_3 або Fe_2O_3 та поліаніліну. Методом рентгеноструктурного аналізу встановлено, що під дією сталого магнетного поля зростає період близького упорядкування фрагментів міжвузлових молекулярних ланок епоксидного полімеру. Також виявлено, що у композитах, сформованих за сталого магнетного поля, коефіцієнт лінійного розширення значно менший (у 2 рази), ніж у таких без нього, а для композитів зі сумішами (ПАН, Al_2O_3) та (ПАН, Fe_2O_3) характерне підвищення електропровідності на 3–4 порядки.

Ключові слова: *епоксидний полімер, оксид металу, поліанілін, структура, термомеханічні властивості.*

Епоксидні полімери (ЕП), які характеризуються високою термічною стабільністю та значною адгезією до різних матеріалів (металів, скла, кераміки тощо), широко використовують у народному господарстві [1]. Щоб надати ЕП інших функціональних властивостей (електро- та теплопровідних, магнетних), необхідно ввести до їхнього складу значні концентрації металічного наповнювача, а це призведе до погіршення механічних властивостей та збільшення маси полімеру [2–5]. Формування епоксидних композитів під час їх затвердіння під впливом магнетного поля дає змогу отримувати полімерні матеріали з необхідними функціональними властивостями за суттєво меншого вмісту металічного наповнювача внаслідок орієнтації полімерних ланцюгів та частинок наповнювача [6–9]. Незважаючи на великі потенціальні можливості та перспективи практичного застосування композитів на основі ЕП, регулювання їх структурою та властивостями у магнетних полях залишається під питанням.

Використовували поліанілін (ПАН) для створення полімерних композитів на основі епоксидного полімеру та одного з оксидів металів Al_2O_3 або Fe_2O_3 через те, що ПАН споріднений до полімерної матриці, тому для збільшення кількості NH-груп у системі як наповнювачі вибирали полярний полімер–ферромагнетик (ПАН, Fe_2O_3) або полярний полімер–діамагнетик (ПАН, Al_2O_3). Композитам-діелектрикам надавали певної провідності і вивчали як вплине струмопровідний спряжений за будовою дисперсний полімер ПАН на структуру та властивості композитів.

Мета роботи – дослідити вплив сталого магнетного поля на структуру, термомеханічні та електрофізичні властивості композитів на основі ЕП і наповнювачів (ПАН, Fe_2O_3) або (ПАН, Al_2O_3).

Матеріал та методика досліджень. Досліджували композити, отримані на основі епоксидної смоли (ЕС) ЕД-20 (ГОСТ 10577-84, виробник Росія), для за-

твердіння якої використовували триетилтетраамін (ТЕТА) (виробник завод "РІАП", Україна), змішуючи їх у стехіометричному співвідношенні.

Як наповнювачі використовували тонкодисперсні порошки оксидів металів (розмір частинок порошку ~ 200 nm) – Fe_2O_3 (ТУ 6-09-1418-78), Al_2O_3 (ТУ 6-09-426-75) та ПАн (~ 1 μm), синтезований в Інституті хімії високомолекулярних сполук НАН України за методикою, описаною в праці [10]. Для синтезу використовували бідистильовану воду, анілін, перегнаний за залишкового тиску 1,33 kPa і температури 323 K та перекристалізований $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ як окисник. До водного розчину, що містив 0,3 mol HCl, 0,1 mol H_2SO_4 та 0,1 mol аніліну, додавали водний розчин 0,1 mol $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ і суміш витримували при 273 K впродовж 24 h. Перед змішуванням ПАн з ЕС його частинки змочували в ацетоні й подрібнювали у ступці, після чого сушили у вакуумі впродовж 24 h за $T = 333$ K. Електропровідність σ вихідного ПАн становить 10^5 S/m, молекулярна маса 15000. Концентрація наповнювачів (суміш ПАн і оксид металу) у композитах змінювалася в широкому інтервалі (0,2... 19,0 vol.%). ПАн і оксид металу взяті у співвідношенні 1:1.

Для однорідного розподілу порошків наповнювача в полімерній матриці перед введенням в об'єм ЕП їхню поверхню обробляли 1%-им розчином ЕС в ацетоні, а потім додавали до суміші компонентів ЕС і ТЕТА, механічно перемішуючи. Після цього суміш компонентів вакуумували за тиску $P = 9,8 \cdot 10^4$ Pa.

Затвердіння зразків тривало 10 h між полюсами електромагнета ($H = 4 \cdot 10^5$ A/m) та у вихідному стані (без дії поля) за температури $T = 293 \pm 2$ K.

Загалом одержали дві серії зразків на основі ЕП та суміші ПАн і одного із оксидів металів, взятих в однаковому об'ємному співвідношенні ЕП+(ПАн, Al_2O_3) та ЕП+(ПАн, Fe_2O_3).

Особливості упорядкованості фрагментів макроланцюгів за трансляції їх у об'ємі досліджували методом ширококутового розсіювання рентгенівських променів з використанням дифрактометра ДРОН-4-07, рентгенооптична схема якого виконана за методом Дебая–Шерера (проходження первинного пучка рентгенівських променів через досліджуваний зразок полімеру). Експериментальні профілі інтенсивності нормували за фактором послаблення первинного пучка випромінювання зразками композитів, а також за їх розсіювальним об'ємом. Досліджували в CuK_α -випромінюванні, монохроматизованому Ni-фільтром за $T = 293 \pm 1$ K.

Термомеханічні дослідження полімерних композитів виконували за допомогою установки, конструкція та характеристика якої описана в праці [11]. Зразки композитів вивчали за одновісного сталого навантаження ($p = 2,56$ МПа). Лінійний нагрів зразків виконували зі швидкістю $2 \pm 0,1$ K. Результати досліджень отримували у вигляді графіків залежності $\varepsilon = f(T)$, де ε – відносна деформація зразків за одночасної дії на полімер силового і температурного полів. Досліджували в температурному інтервалі 293...600 K.

Щоб визначити електропровідність композитів, вимірювали їх опір R за сталого струму (різниця потенціалів між електродами 10 V) двоелектродною схемою за допомогою тераомметра Е6-13А. Електроди надійно притискали (0,1 МПа) до полімерної плівки. Електропровідність σ (S/m) обчислювали зі співвідношення

$$\sigma = \frac{1}{R} \cdot \frac{h}{S},$$

де R – опір; h – товщина; S – площа зразка.

Вимірювали на трьох зразках одного полімеру з подальшим усередненням отриманих результатів.

Результати досліджень та їх обговорення. Із аналізу ширококутових рентгенівських дифрактограм вихідних та сформованих у зовнішньому сталому маг-

нетному полі (ЗСМП) зразків композитів впливає, що композити на основі ЕП та суміші (ПАН, Al_2O_3) (рис. 1а) аморфні, тоді як на основі ЕП та суміші (ПАН, Fe_2O_3) (рис. 1б) – аморфно-кристалічні, а магнетне поле впливає лише на період близького упорядкування фрагментів міжвузлових молекулярних ланок ЕП за трансляції їх у просторі. Виявлено два різні за інтенсивністю дифракційні максимуми дифузного типу, кутове положення ($2\theta_{\text{max}}$) яких на ширококутовій рентгенівській дифрактограмі вихідного зразка сітчастого полімеру (рис. 1а, крива 1) становить $17,7^\circ$ і $4,9^\circ$.

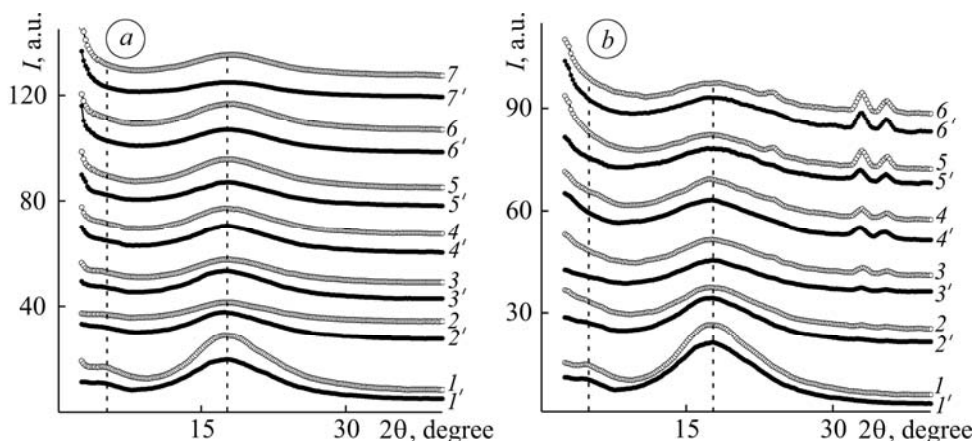


Рис. 1. Ширококутові рентгенівські дифрактограми вихідних (1–7) та сформованих у ЗСМП (1'–7') зразків ЕП (1) та композитів на його основі зі сумішами (ПАН, Al_2O_3) (а) і (ПАН, Fe_2O_3) (б), вміст яких становить 0,2 (2), 1,0 (3), 3,0 (4), 5,0 (5), 9,0 (6) і 19,0 vol.% (7).

Fig. 1. Wide-angle X-ray diffraction initial (1–7) and formed in external constant magnetic field (ECMF) (1'–7') epoxy polymer (EP) samples (1) and composites on its base with a mixture of (PAN, Al_2O_3) (a) and (PAN, Fe_2O_3) (b) with a content of 0.2 (2), 1.0 (3), 3.0 (4), 5.0 (5), 9.0 (6) and 19.0 vol.% (7).

Відповідно до співвідношення ЕД-20 і ТЕТА під час отримання сітчастого полімеру, головний за інтенсивністю дифракційний максимум ($2\theta_{\text{max}} \approx 17,7^\circ$) вказує на існування близького порядку за трансляції у просторі фрагментів міжвузлових молекулярних ланок ЕД-20, а вторинний ($2\theta_{\text{max}} \approx 4,9^\circ$) – ТЕТА. Середнє значення періоду d близького упорядкування обох типів міжвузлових молекулярних ланок (середня відстань між шарами цих ланок в об'ємі), згідно з рівнянням Брегга [12]

$$d = n\lambda(2\sin\theta_{\text{max}})^{-1},$$

де n – порядковий номер дифракційного максимуму на дифрактограмі (для полімерів $n = 1$ внаслідок релаксацийного характеру структуроутворення у їхньому об'ємі), λ – довжина хвилі рентгенівського випромінювання (для $\text{CuK}\alpha$ $\lambda = 0,154$ nm), становить 0,50 і 1,80 nm, відповідно. Водночас на дифрактограмі зразка вихідного сітчастого полімеру, сформованого під дією ЗСМП, також існують головний та вторинний за інтенсивністю дифракційні максимуми, але зміщені відповідно на $0,2^\circ$ і $0,3^\circ$ в область менших кутів розсіювання (2θ) рентгенівських променів (рис. 1а, криві 1, 1'). Це вказує, що в результаті дії магнетного поля середня бреггівська відстань між шарами молекулярних ланок ЕС має лише тенденцію до зростання (з $d \approx 0,50$ до $d \approx 0,51$ nm), тоді як відстань між шарами молекулярних ланок ТЕТА збільшується суттєвіше (з $d \approx 1,80$ до $d \approx 1,92$ nm).

Результати вивчення термомеханічної поведінки досліджуваних композитів наведено у вигляді залежності $\varepsilon = f(T)$ (рис. 2).

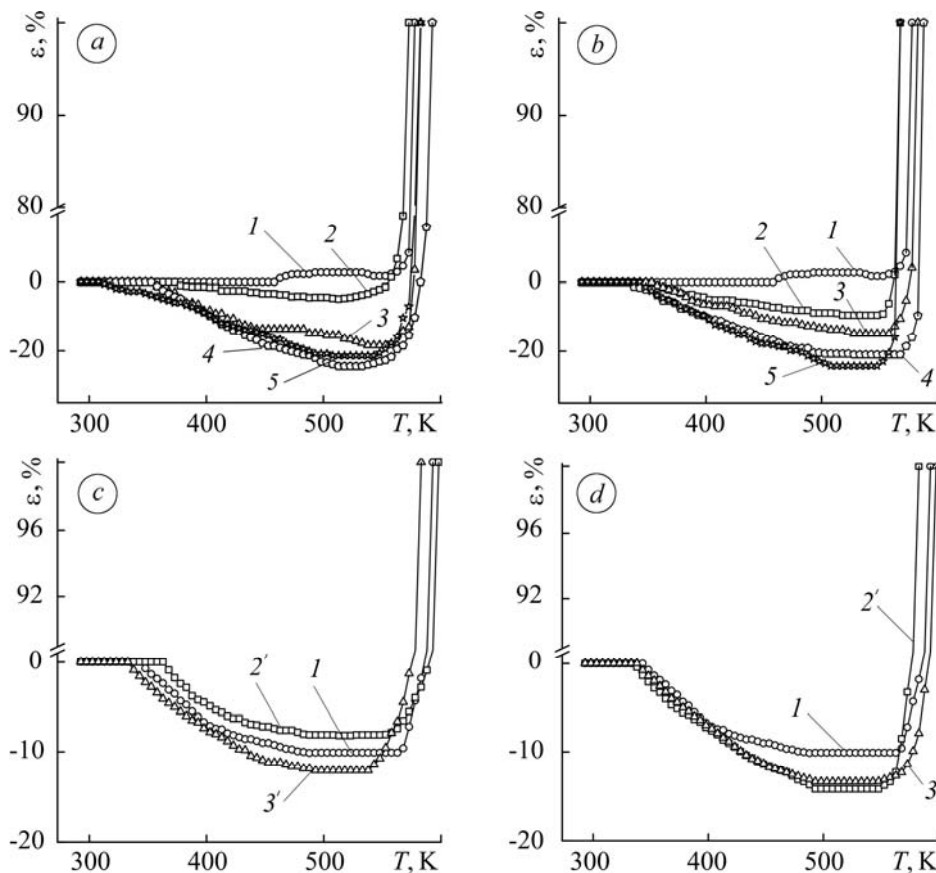


Рис. 2. Термомеханічні криві зразків ЕП (1) і композитів на його основі та сумішей (PAN, Al_2O_3) (a, c) і (PAN, Fe_2O_3) (b, d), де вміст суміші становить 0,2 (2), 1,0 (3), 3,0 (4, 2') і 19,0 vol.% (5, 3'), сформованих без (a, b) та за сталого магнетного поля (c, d).

Fig. 2. Thermomechanical curves of samples EP (1) and composites based on it and mixtures (PAN, Al_2O_3) (a, c) and (PAN, Fe_2O_3) (b, d) with the mixture content 0.2 (2), 1.0 (3), 3.0 (4, 2') and 19.0 vol.% (5, 3'), formed without (a, b) and in a constant magnetic field (c, d).

Під час порівняння термомеханічних кривих композитів на основі ЕП та суміші (PAN, Al_2O_3) або (PAN, Fe_2O_3) (рис. 2) виявили значно менший коефіцієнт лінійного розширення для композитів, сформованих у ЗСМП ($\alpha_l = 8...15\%$ – (PAN, Al_2O_3); $\alpha_l = 10...19\%$ – (PAN, Fe_2O_3)), ніж у сформованих без магнетного поля ($\alpha_l = 18...25\%$ – (PAN, Al_2O_3); $\alpha_l = 10...28\%$ – (PAN, Fe_2O_3)). Це пояснюється тим, що під впливом ЗСМП утворюються композити з впорядкованішою структурою. Встановили [13] аналогічний ефект під час дослідження затвердіння епоксидної смоли ЕД-20 ароматичним діаманом (м-ФДА) у мікрохвильовому полі.

Результати дослідження електропровідності композитів наведено у вигляді залежності $\sigma = f(\varphi)$ (рис. 3). Як бачимо (рис. 3a), питома електрична провідність сформованих під дією сталого магнетного поля композитів, зі сумішшю (PAN, Al_2O_3) зростає на 4 порядки, зі сумішшю (PAN, Fe_2O_3) – на 3 порядки (рис. 3b). Отриманий результат можна пояснити тим, що поліанілін у системі зумовлює зростання кількості протонно-донорних аміногруп ($-NH$), а відповідно й інтенсивності водневих зв'язків із оксидами металів. Це призводить до формування композитів із новими електричними властивостями, які суттєво підвищують свою електропровідність під дією сталого магнетного поля.

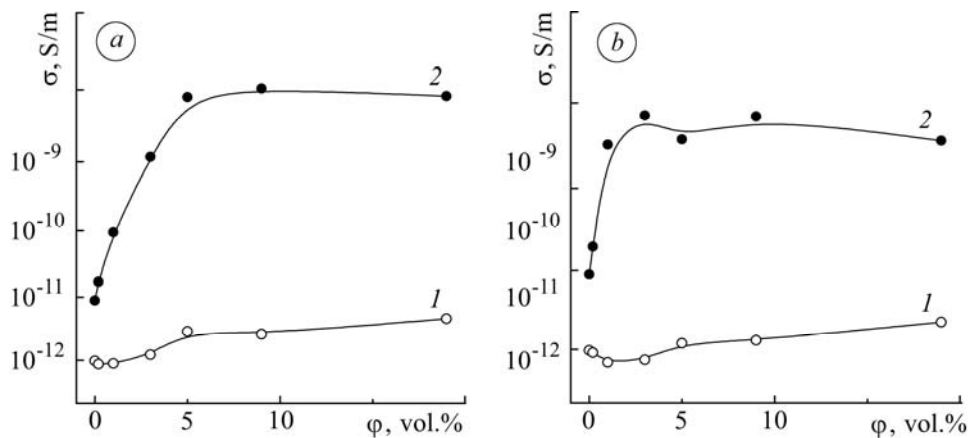


Рис. 3. Залежність електропровідності вихідних (1) та сформованих у ЗСМП (2) зразків композитів на основі ЕП і сумішей (ПАн, Al_2O_3) (а) та (ПАн, Fe_2O_3) (б) від вмісту наповнювача ϕ .

Fig. 3. Dependence of the conductivity of initial (1) and formed in ECMP (2) samples of composites based on EP and mixtures (PAn, Al_2O_3) (a) and (PAn, Fe_2O_3) (b) on the content of filler ϕ .

Із концентраційних залежностей електропровідності композитів із (ПАн, Al_2O_3) та (ПАн, Fe_2O_3) можна зробити висновок, що під дією магнетного поля у композитах відбувається орієнтація частинок наповнювача на стадії затвердіння. Припускаємо, що завдяки ланцюговій структурі вони утворюють провідний кластер (рис. 4).

Рис. 4. Модель утворення провідного кластера у полімерних композитах на основі ЕП: I – композиція непровідна, провідні частинки ізольовані в полімерній матриці; II – область перколяції, виникає провідний кластер, провідність стрімко зростає вище порогу перколяції при $\phi > \phi_c$ (ϕ_c – об’ємний вміст наповнювача, за якого настає поріг перколяції); III – провідність повільно підвищується внаслідок росту провідного кластера.

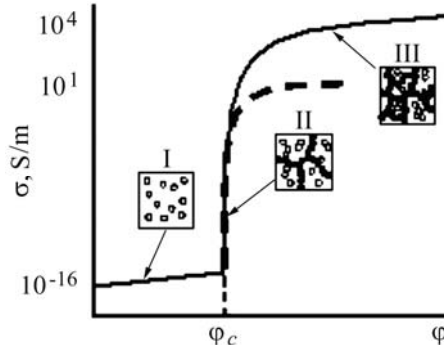


Fig. 4. A model of leading cluster formation in polymer composites based on EP: I – non-conducting composition, leading particles are isolated in a polymeric matrix; II – area of percolation, there is a leading cluster, conductivity sharply increases over the threshold of percolation at $\phi > \phi_c$ (ϕ_c – volume content of filler at which the percolation threshold is reached); III – conductivity slowly rises as a result of a leading cluster growth.

ВИСНОВКИ

В результаті досліджень встановлено, що магнетне поле є ефективним засобом регулювання структурою та властивостями полімерних композитів. Під дією сталого магнетного поля спостерігають зростання періоду близького упорядкування фрагментів міжвузлових молекулярних ланок епоксидного полімеру. У композитах, сформованих за сталого магнетного поля, виявлено значно менший (у 2 рази) коефіцієнт лінійного розширення, ніж без нього, а для композитів зі су-

мішами (PAn, Al₂O₃) та (PAn, Fe₂O₃) характерне підвищення електропровідності на 3–4 порядки.

РЕЗЮМЕ. Исследована структура, термомеханические и электрофизические свойства систем на основе эпоксидного полимера, оксидов металлов Al₂O₃ или Fe₂O₃ и полианилина. Методом рентгеноструктурного анализа установлено, что под действием постоянного магнитного поля растет период близкого упорядочения фрагментов межузловых молекулярных звеньев эпоксидного полимера. Также выявлено, что для композитов, сформированных в постоянном магнитном поле, коэффициент линейного расширения значительно меньше (в 2 раза), чем без него, а для композитов со смесями (PAn, Al₂O₃) и (PAn, Fe₂O₃) характерно повышение электропроводности на 3–4 порядка.

SUMMARY. The structure, thermomechanical and electrophysical properties of the systems based on epoxy polymer, Al₂O₃ or Fe₂O₃ metal oxides and polyaniline are investigated. The method of X-ray analysis revealed, that under the influence of a constant magnetic field there is a growing period of close ordering of interstitial molecular links of epoxy polymer. It is also found that the coefficient of linear expansion for composites formed in a constant magnetic field is significantly (2-fold) lower. It is shown that composites with mixtures of (PAn, Al₂O₃) and (PAn, Fe₂O₃) are characterized by the increase of conductivity by 3–4 orders of magnitude.

1. Ли Х., Невилл К. Справочное руководство по эпоксидным смолам / Пер. с англ. Под ред. Н. В. Александрова. – М.: Энергия, 1973. – 416 с.
2. Mechanical properties of epoxy-based composites using nanoclays / M. W. Ho, C. K. Lam, K. Lau et al. // Composite Structures. – 2006. – **75**, № 4. – P. 415–421.
3. Highly dispersed nanosilica–epoxy resins with enhanced mechanical properties / C. Chen, R. S. Justice, D. W. Schaefer, J. W. Baur // Polymer. – 2008. – **49**, № 17. – P. 3805–3815.
4. The effect of hydrostatic pressure on the mechanical properties of glass fibre/epoxy unidirectional composites / P. J. Hine, R. A. Duckett, A. S. Kaddour et al. // Composites Part A: Appl. Sci. and Manufacturing. – 2005. – **36**, № 2. – P. 279–289.
5. Cho J., Luo J. J., and Daniel I. M. Mechanical characterization of graphite/epoxy nanocomposites by multi-scale analysis // Composites Sci. and Technol. – 2007. – **67**, № 11–12. – P. 2399–2407.
6. Вплив постійного магнітного поля на структуру композитів на основі епоксидного полімеру та оксиду Fe(III) або Al(III) / В. Л. Демченко, В. І. Штомпель, В. О. Віленський, Ю. Ю. Керча // Полімер. журн. – 2008. – **30**, № 4. – С. 302–310.
7. Демченко В. Л., Віленський В. О. Вплив магнітного та електричного полів на структуру і властивості наповнених полімерів // Там же. – 2009. – **31**, № 2. – С. 97–110.
8. Демченко В. Л., Віленський В. О. Вплив постійного магнітного поля на структуру та властивості композитів на основі епоксидного полімеру та оксидів металів (Fe₂O₃, Al₂O₃) // Журн. фіз. досліджень. – 2010. – **14**, № 1. – С. 1401(1)–1401(6).
9. Віленський В. О., Демченко В. Л. Вплив напруженості постійного магнетного поля на структуру та властивості композитів на основі епоксидного полімеру та оксидів Fe(III) чи Al (III) // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2009. – **45**, № 3. – С. 76–82.
(Vilensky V. O. and Demchenko V. L. Influence of the intensity of constant magnetic field on the structure and properties of composites based on epoxy polymers and Fe(III) or Al(III) oxides // Materials Science. – 2009. – **45**, № 3. – P. 409–416.)
10. Патент 61-266435 (Япония). Способ получения тонких пленок токопроводящих органических полимеров / Тамура Сёхэй. – № 60-109988; заявл. 21.05.85. – Опубл. 26.11.86
11. Віленський В. А., Файнерман А. Е., Керча Ю. Ю. Физические методы исследования полимеров // Универсальная термомеханическая установка для исследования полимеров и новый алгоритм машинной обработки релаксационных кривых. – К.: Наук. думка, 1981. – С. 71–79.
12. Perret R. and Ruland W. Eine verbesserte Auswertungsmethode für die Röntgenkleinwinkelstreuung von Hochpolymeren // Kolloid Z. – Z. Polymere. – 1971. – **247**. – S. 835–843.
13. Білогубка О. Р. Шийчук О. В. Отверднення епоксидного олігомеру ароматичним діаміном у мікрохвильовому полі // Полімер. журн. – 2004. – **26**, № 3. – С. 201–206.

Одержано 25.03.2013