УДК 678.01 : 539.2

Мікрогетерогенна структура композитів на основі епоксидної смоли та оксиду Fe(III) або Al(III)

В.І. Штомпель, В.Л. Демченко, В.О. Віленський, Ю.Ю. Керча

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України 48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна

Досліджено структуру композитів на основі епоксидної смоли ЕД-20 та одного з оксидів металів (Al_2O_3, Fe_2O_3) або суміші ПАн і одного оксиду металу, взятих в однаковій кількості. Встановлено залежність процесів структуроутворення у композитах від типу атомів металу в оксидах. Показано, що при однаковій концентраційній залежності ефективного розміру (l_p) мікрообластей гетерогенності, що формуються у композитах, і температури прояву сегментальної рухливості (T_q) міжвузлових молекулярних ланок полімерної матриці, абсолютна величина цих структурних параметрів значно менша у композитах з Al_2O_3 порівняно з композитами на основі Fe_2O_3 . У композитах з ПАн структурні зміни виявлено тільки при використанні Fe_2O_3 : величина l_p зменшується вдвічі порівняно з композитами на основі самого оксиду заліза.

Як відомо, для досягнення заданих властивостей як лінійних, так і сітчастих полімерів найпростішим методом є створення на їх основі сумішей із полімерами іншої природи чи композитів шляхом введення наповнювачів різного типу (полярних, здатних до взаємодії з полімерною матрицею, або неполярних, інертних щодо матричного полімеру) [1, 2]. Раніше було показано, що ефективним методом впливу на фізико-механічні властивості полімерів є створення на їх основі композитів із солями [3, 4] або оксидами [5] металів різної валентності. Якщо процеси структуроутворення в об'ємі полярних полімерів лінійної чи сітчастої будови, модифікованих солями металів різної валентності, на даний час значною мірою вивчені [6], то питання про структурний стан полімерів, наповнених оксидами металів, залишається відкритим.

У зв'язку з цим ставилося за мету вивчити структуру композитів, отриманих на основі полімеру сітчастої будови та тонкодисперсного порошку одного з оксидів тривалентних металів.

Експериментальна частина

Дослідження проводили на прикладі композитів, отриманих на основі епоксидної смоли ЕД-20 (ГОСТ 10577-84, виробник Росія), яку отвердівали триетилентетраміном (виробник завод "РІАП", Україна). Епоксидну смолу (ЕС) використовували без додаткової обробки, а триетилентетрамін (ТЕТА) очищували вакуумною дистиляцією. Твердіння ЕС виконували шляхом змішування її з ТЕТА у співвідношенні 1,00:0,18 відповідно.

Як наповнювачі використовували тонкодисперсні порошки оксидів металів (за даними оптичної мікроскопії розмір частинок порошку ~200 нм) – Fe₂O₃ і

 Al_2O_3 , або суміші поліаніліну (ПАн) і одного з оксидів металів, узятих в однаковій кількості. Оксиди металів Fe₂O₃ (ТУ 6-09-1418-78) і Al_2O_3 (ТУ 6-09-426-75) перед змішуванням зі смолою сушили у вакуумі протягом 24 год. за *T*=100 °С. ПАн синтезували за методикою, описаною в роботі [7]. Перед суміщенням ПАн з ЕС його частинки змочували в ацетоні й подрібнювали в ступці, після чого сушили у вакуумі протягом 24 год. за *T*=60 °С.

Концентрація наповнювачів у композитах змінювалася у широкому інтервалі (0,2–19,0 % об.).

З метою однорідного розподілу порошків наповнювача у полімерній матриці перед введенням у об'єм ЕС поверхню наповнювача обробляли 1%-вим розчином ЕС в ацетоні протягом 1 год. з наступним додаванням необхідної кількості ЕС і перемішуванням суміші протягом 1 год за допомогою магнітної мішалки, після чого до неї додавали стехіометричну кількість ТЕТА з наступним перемішуванням ще 0,5 год. Повітря з композитів видаляли за допомогою вакуумного насоса. Композити досліджували у вигляді плівок, отриманих на тефлоновій пластині, отверднення яких тривало протягом 24 год. за $T=22\pm2$ °C. Всі композити перед проведенням досліджень піддавали температурній стабілізації за температури 60 °C протягом 24 год.

Мікрогетерогенну структуру композитів досліджували методом малокутового розсіювання рентгенівських променів за допомогою малокутової рентгенівської камери КРМ-1 із щілинним коліматором, виконаним за методом Краткі. Геометричні параметри камери задовольняли умову нескінченної висоти первинного пучка випромінювання [8]. Експериментальні профілі інтенсивності нормували на величину

фактора послаблення первинного пучка випромінювання зразками композитів, а також на величину їх розсіювального об'єму. Дослідження проводили в СиК,-випромінюванні, монохроматизованому Niфільтром за *T*=20±2 °С.

Температурну залежність питомої теплоємності композитів досліджували методом диференційної скануючої калориметрії (ДСК) з використанням калориметра, конструкція якого аналогічна описаній у работі [9]. Дослідження проводили у квазістаціонарному режимі зі швидкістю нагрівання калориметричного блока 2,0±0,1 град/хв.

Результати та їх обговорення

Попередні дослідження показали, що всі досліджувані композити характеризуються проявом на ширококутовій рентгенівській дифрактограмі лише "аморфного гало" при 2*θ*≈17,7°, на фоні якого, тільки у випадку використання Fe₂O₂, має місце прояв трьох дискретних дифракційних максимумів при 20=23,7, 32,8 і 35,4°, інтенсивність яких зростає пропорційно збільшенню вмісту оксиду заліза в композиті, хоча відносний рівень кристалічності композиту не перевищує 5 % при 3 % об. Fe₂O₃. Вказані дифракційні максимуми мають прояв і на дифрактограмах композитів, до складу яких входить однакова кількість ПАн і Fe₂O₃, що пов'язується з кристалізацією незначної кількості оксиду заліза. Таким чином, досліджувані композити загалом аморфні, що дає змогу в чистому вигляді вивчити їх мікрогетерогенну структуру.

Із аналізу профілів інтенсивності малокутового розсіювання рентгенівських променів ЕС та композитів на її основі з оксидом алюмінію, поданих у вигляді залежності як I від q (рис. 1), так і $s^{3}I$ від s^{3} , у відповідності з роботами [10, 11], де \tilde{I} інтенсивність



Рис. 1. Профілі інтенсивності малокутового розсіювання рентгенівських променів зразками композитів на основі ЕД-20 і Аl₂O₃. Концентрація оксиду алюмінію у композитах становила: 0(1), 0, 2(2),0,5 (3), 1,0 (4), 3,0 (5), 5,0 (6) i 9,0 (7) i 19,0 % of. (8)

розсіювання без внесення колімаційної поправки, а s і q – пряме і наведене значення одиничного вектора у просторі зворотної ґратки ($s=\lambda^{-1}2\sin\theta$, а $q=2\pi s$), витікає, що вихідний сітчастий полімер (ЕС) структурно однорідний (гомогенний), тоді як композити на його основі з Al₂O₃ характеризуються гетерогенністю структури. Це означає, що контраст електронної густини $\Delta \rho \approx 0$ в об'ємі EC, тоді як у композитах величина $\Delta \rho \neq 0$ і зростає пропорційно збільшенню концентрації в них Al₂O₃ ($\Delta \rho = \rho - \langle \rho \rangle$, де $\rho, \langle \rho \rangle -$ локальне і середнє значення електронної густини в об'ємі псевдодвофазової системи). Важливо відмітити, що утворені в об'ємі композитів мікрообласті гетерогенності стохастично розміщені у просторі. На це вказує послідовне зростання інтенсивності розсіювання в інтервалі значень q від 0,14 до 1,24 нм⁻¹ в міру збільшення вмісту (концентрації) оксиду алюмінію в об'ємі полімеру сітчастої будови та відсутність прояву інтерференційного максимуму на профілях інтенсивності (рис. 1, криві 2-8).

Напівкількісну оцінку відносного рівня гетерогенності структури досліджуваних композитів проводили шляхом порівняння значень їх інваріанта Порода *Q* [12]:

$$Q = \int_{0}^{\infty} I(q)q^2 dq,$$

величина якого незалежна (інваріантна) щодо форми мікрообластей гетерогенності та безпосередньо пов'язана із середньоквадратичним значенням флуктуації електронної густини ($<\Delta \rho^2 >$) в об'ємі двофазової системи (<>- знак усереднення): Ç

$$Q=2\pi^2 I_e V{<}\Delta
ho^2{>}$$
 ,

де I_e-інтенсивність розсіювання рентгенівських променів одиничним електроном, V – величина розсіювального об'єму, $<\Delta \rho^2 > = \varphi_1 \varphi_2 (\rho_1 - \rho_2)^2$, при цьому φ_1 ,



Рис. 2. Графічна залежність інваріанта Порода Q (1) та діапазону гетерогенності $l_{p}(2)$ від концентрації Al₂O₃ у композитах



Рис. 3. Профілі інтенсивності малокутового розсіювання рентгенівських променів зразками композитів на основі ЕД-20 і Fe_2O_3 . Концентрація Fe_2O_3 у композитах становила: 0 (1), 0,2 (2), 0,5 (3), 1,0 (4), 3,0 (5), 5,0 (6) і 9,0 % об. (7)

 φ_2 і ρ_1 , ρ_2 – об'ємна частка і електронна густина фаз ($\varphi_1 + \varphi_2 = 1$). З концентраційної залежності значень інваріанта Q (рис. 2) видно, що відносний рівень гетерогенності структури зростає за лінійним законом зі збільшенням концентрації Al₂O₃ в об'ємі сітчастого полімеру (EC).

Для більш повної характеристики мікрогетерогенної структури композитів провели оцінку (за методом авторів роботи [11]) ефективного розміру мікрообластей гетерогенності – діапазону гетерогенності l_p , який характеризує порядок величини розміру вказаних мікрообластей. Цей структурний параметр безпосередньо пов'язаний із середнім діаметром (при проведенні нескінченної кількості ліній через центр ваги мікрообластей) різних за величиною локальної електронної густини мікрообластей гетерогенності ($< l_1 >, < l_2 >$) у двофазовій системі:

$$l_{p} = \varphi_{2} < l_{1} > = \varphi_{1} < l_{2} >.$$

Із наведеного на рис. 2 графіка залежності величини l_" від концентрації Al₂O₃ в композитах видно, що зі зростанням вмісту оксиду алюмінію (від 0,2 до 3,0 % об.) ефективний розмір мікрообластей гетерогенності різко зменшується, тоді як при подальшому збільшенні концентрації Al₂O₂ до 5,0–19,0 % об. величина l_n залишається незмінною і становить близько 8 нм. Виявлений ефект зменшення ефективного розміру мікрообластей гетерогенності до постійної величини при послідовному зростанні концентрації Al₂O₂ в композитах може бути пояснений утворенням мікрообластей гетерогенності на поверхні частинок наповнювача (оксиду алюмінію), в результаті взаємодії (на початковій стадії твердіння ЕС) між атомами кисню молекул Al₂O₂ із протонами груп NH полімерної матриці, зокрема фрагментів молекул отверджувача (ТЕТА). Зі збільшенням вмісту частинок



Рис. 4. Графічна залежність інваріанта Порода Q(1) та діапазону гетерогенності $l_p(2)$ від концентрації Fe₂O₃ у композитах

оксиду металу (Al₂O₃) в об'ємі полімерної матриці розмір мікрообластей гетерогенності зменшується, а коли концентрація оксиду металу досягає, ймовірно, порога перколяції – ефективний розмір мікрообластей гетерогенності стає незмінним.

Характерно, що аналогічні процеси структуроутворення протікають і в композитах, отриманих на основі ЕС і Fe₂O₃. Так, із наведених на рис. З профілів інтенсивності малокутового розсіювання рентгенівських променів композитів цього типу видно, що, як і для попередніх композитів (на основі EC і Al_2O_2), має місце послідовне зростання інтенсивності розсіювання в інтервалі значень q від 0,16 до 1,20 нм⁻¹ при поступовому зростанні концентрації Fe₂O₂ в об'ємі полімерної матриці. У відповідності з цим концентраційна залежність інваріанта Q подібна до аналогічної залежності для композитів з Al₂O₃ (рис. 2), однак, спостерігається істотне відхилення графіка Q від прямої лінії при зростанні вмісту оксиду заліза в композитах від 1,0 до 9,0 % об. (рис. 4). Це є наслідком значного поглинання атомами заліза CuK_a-випромінювання [13]. Як відомо, лише це випромінювання використовується при рентгеноструктурних дослідженнях систем полімерного (олігомерного) типу. Привертає увагу аналогічна композитам на основі ЕС і Al₂O₂ концентраційна залежність ефективного розміру мікрообластей гетерогенності l_{i} і вихід на незмінну величину при однаковій концентрації оксиду металу (% об.), однак у композитах з Fe_2O_3 незмінна величина (l_n) значно більша (~33 нм), ніж у композитах з Al₂O₂ (рис. 2 і 4). Аналогічна концентраційна залежність характерна і для середньоінтервальних значень температури прояву сегментальної рухливості (Т) міжвузлових молекулярних ланок (переходу із склоподібного у високоеластичний стан) полімерної матриці сітчастої будови досліджуваних композитів на основі ЕС і одного з

Al ₂ O ₃ ,	T_c ,	ΔT_c ,	$\Delta C_p,$	Fe ₂ O ₃ ,	T_c ,	ΔT_c ,	$\Delta C_p,$
% об.	°C	°C	кДж/(кг•град.)	% об.	°C	°C	кДж/(кг∙град.)
0	74	60	0,116	0	74	60	0,116
0,2	70	39	0,072	0,2	72	49	0,074
1,0	69	43	0,082	1,0	71	46	0,058
3,0	67	45	0,062	3,0	70	53	0,118

Таблиця. Кількісна характеристика температурного переходу склування вихідного сітчастого полімеру (EC) і в композитах з Al₂O₂ і Fe₂O₂ за даними ДСК

оксидів металів (таблиця). Як видно із наведених даних диференційної скануючої калориметрії, зі збільшенням концентрації оксиду металу в композитах має місце послідовне зниження величини T_c , однак абсолютна величина цього структурного параметра значно менша, при відповідних значеннях концентрації оксиду металу, у композитах з Al₂O₃, ніж у композитах з Fe₂O₃. Тобто має місце аналогічне співвідношення структурних параметрів T_c і l_p для композитів з Al₂O₃ і з Fe₂O₃. Це вказує на існування залежності структурної поведінки композитів від типу атомів металу (при однаковій валентності) в оксиді.

Зниження температури склування полімерної матриці сітчастої будови при збільшенні вмісту оксидів металів у її об'ємі є наслідком інтенсивної взаємодії (як за рахунок водневих зв'язків, так, можливо, і в результаті донорно-акцепторних взаємодій) між аміногрупами отверджувача та атомами кисню оксидів металів. Тільки в результаті цих взаємодій прояв сегментальної рухливості міжвузлових молекулярних ланок має місце за меншої температури, а полімерна сітка стає менш густою. Останнє проявляється у зменшенні жорсткості і збільшенні часу твердіння плівкових зразків досліджуваних композитів при зростанні концентрації оксидів металів у їх об'ємі.



Рис. 5. Профілі інтенсивності малокутового розсіювання рентгенівських променів зразками композитів на основі ЕД-20 та суміші ПАн і Al_2O_3 . Концентрація суміші ПАн і Al_2O_3 у композитах становила: 0 (1), 0,2 (2), 0,5 (3), 1,0 (4), 3,0 (5), 5,0 (6), 9,0 (7) і 19,0 % об. (8)

Зі збільшенням концентрації оксидів металів зростає величина як температурного інтервалу прояву сегментальної рухливості міжвузлових молекулярних ланок (ΔT_c), так і інкремент питомої теплоємності (ΔC_p). Якщо ΔT_c характеризує неоднорідність міжвузлових молекулярних ланок полімерної матриці у величині температури, за якої реалізується їх сегментальна рухливість, то ΔC_p відображає інтенсивність цієї рухливості.

З метою збільшення кількості NH-груп у полімерній матриці, а відповідно й інтенсивності водневих зв'язків між цими групами і атомами кисню оксиду металу, у композити вводили також і ПАн, концентрація якого була такою ж, як і оксиду металу. Окремо проведені дослідження методами широко- і малокутової рентгенографій структури композитів на основі ЕС і ПАн, у яких концентрація ПАн змінювалась від 0,2 до 19,0 % об., показали, що ці системи аморфні і структурно гомогенні, на відміну від композитів з оксидами металів. Останнє дало змогу зробити висновок, що в композитах з ПАн відсутня взаємодія (за рахунок водневих зв'язків) між полярними групами полімерної матриці сітчастої будови та дисперсними частинками ПАн.

Разом з тим поступове зростання вмісту (від 0,2 до 19,0 % об.) суміші ПАн і Al_2O_3 , узятих в однаковій кількості, викликає у полімерній матриці послідовне зростання інтенсивності малокутового



Рис. 6. Графічна залежність інваріанта Порода Q(1) та діапазону гетерогенності $l_p(2)$ від концентрації суміші (Al₂O₃, ПАн) у композитах



Рис. 7. Профілі інтенсивності малокутового розсіювання рентгенівських променів зразками композитів на основі ЕД-20 та суміші ПАн і Fe₂O₃. Концентрація суміші ПАн і Fe₂O₃ у композитах становила: 0 (1), 0,2 (2), 0,5 (3), 1,0 (4), 3,0 (5), 5,0 (6), 9,0 (7) і 19 % об. (8)

розсіювання рентгенівських променів в області значень q від 0,2 до 1,0 нм⁻¹ (рис. 5), аналогічне тому, яке мало місце в системі без ПАн (рис. 1). Відповідно має місце і однакова (для композитів з ПАн і Al_2O_3 та композитів лише з Al_2O_3) концентраційна залежність як ефективного розміру мікрообластей l_p , у тому числі і незмінної величини l_p , так і рівня гетерогенності структури, судячи з характеру зміни інваріанта Q (рис. 2 і 6).

Поступове зростання інтенсивності малокутового розсіювання рентгенівських променів в області значень q від 0,2 до 1,2 нм⁻¹ наявне і при збільшенні концентрації суміші ПАн і Fe₂O₃ у композитах (рис. 7). Характерно, що концентраційна залежність величини ефективного розміру мікрообластей гетерогенності l_p у композитах з ПАн і Fe₂O₃ (рис. 8) подібна до аналогічної залежності для композитів лише на основі ЕС і Fe₂O₃ (рис. 4), однак абсолютні значення l_p у композитах, де крім оксиду заліза наявні дисперсні частинки ПАн, менші (удвічі) від таких для композитів з Fe₂O₃ (рис. 4). Це вказує на існування залежності процесів структуроутворення у композитах з оксидами металів однакової валентності від типу атомів металу. Водночас концентраційна залежність

Література

1. *Кулезнев В.Н.* Смеси полимеров. – М.: Химия, 1980. – 300 с.

2. Физикохимия многокомпонентных полимерных систем /Под ред. Ю.С. Липатова. –Киев: Наук. думка, 1986. – Т.1. – 375 с.

 Греков А.П., Отрошко Г.В. // Синтез и физикохимия полимеров. – 1978. – Вып.23. – С. 56–59.
 Робота Л.П., Греков А.П., Штомпель В.И.,

Рис. 8. Графічна залежність інваріанта Порода Q(1) та діапазону гетерогенності $l_p(2)$ від концентрації суміші (Fe₂O₃, ПАн) у композитах

рівня гетерогенності структури (інваріанта Порода Q) композитів з ПАн і Fe₂O₃ аналогічна залежності для композитів лише з Fe₂O₃ (рис. 4 і 8).

Таким чином, проведені дослідження мікрогетерогенного стану структури композитів на основі ЕС і одного з оксидів (Al₂O₃, Fe₂O₃) або суміші ПАн і оксиду металу, взятих в однаковій кількості, показали істотну залежність від типу атомів металу в оксидах. Це знаходить відображення у величині ефективного розміру *l* мікрообластей гетерогенності, що формуються в об'ємі полімерної матриці сітчастої будови на початковому етапі її твердіння, та температури прояву сегментальної рухливості (переходу зі склоподібного у високоеластичний стан) Т фрагментів міжвузлових молекулярних ланок полімерної сітки. Зокрема виявлено меншу абсолютну величину l_{p} i T_{c} у композитах з Al₂O₃ порівняно з композитами на основі Fe₂O₃ за однакової концентраційної залежності цих структурних параметрів. Вплив типу атомів металу в оксидах виявляється і в композитах, де в однаковій кількості з оксидом металу в композит вводився і ПАн. Якщо вплив ПАн на мікрогетерогенну структуру композитів з Al₂O₃ відсутній, то у випадку з Fe₂O₃ він істотний, що знаходить відображення у зменшенні ефективного розміру *l* мікрообластей гетерогенності композитів більше ніж удвічі.

Керча Ю.Ю., Кузьмак Н.А., Чумикова Г.Н. // Укр. хим. журн. – 1998. – **64**, № 9. – С. 68–72.

5. *Греков А.П., Отрошко Г.В.* // Композиц. полимер. материалы. – 1983. – Вып. 19. – С. 47–50.

6. Штомпель В.И. Микрофазовая структура и свойства модифицированных уретансодержащих полимеров // Дис. ... докт. хим. наук (02.00.06). – Киев: ИХВС НАН Украины, 2003. – 309 с.

 Syohey Tamura, Jpn. Patent 61-266435, 1985.
 Kratky O., Pilz I., Schmitz P.J. // J. Colloid Interface Sci. – 1966. – 21, N 1. – Р. 24–34.
 Годовский Ю.К. Теплофизические методы исследования полимеров. – М.: Химия, 1976. – 216 с.
 Ruland W. // J. Appl. Cryst. – 1971. – 4, N 1. – Р. 70–73.
 Perret R., Ruland W. //Kolloid Z. – Z. Polymere. – 1971. – B.247. – S. 835–843. 12. *Porod G.* // Small-angle x-ray scattering /Ed. by O.Glatter, O. Kratky. –London: Acad. Press, 1982. – P. 17–51.

13. *Азаров Л., Бургер М.* Метод порошка в рентгенографии. – М.: Изд-во иностр. л-ры, 1961. – 363 с.

Надійшла до редакції 28 березня 2008 р.

Микрогетерогенная структура композитов на основе эпоксидной смолы и оксида Fe(III) или Al(III)

В.И. Штомпель, В.Л. Демченко, В.А. Виленский, Ю.Ю. Керча

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины 48, Харьковское шоссе, Киев, 02160, Украина

Исследованная структура композитов на основе эпоксидной смолы ЭД-20 и одного из оксидов металлов (Al_2O_3 , Fe_2O_3) или смеси ПАн и одного оксида металла, взятых в одинаковом количестве. Установленная зависимость процессов структурообразования в композитах от типа атомов металла в оксидах. Показано, что при одинаковой концентрационной зависимости эффективного размера (l_p) микрообластей гетерогенности, которые формируются в композитах, и температуры проявления сегментальной подвижности (T_c) межузловых молекулярных звеньев полимерной матрицы, абсолютная величина этих структурных параметров значительно меньше в композитах с Al_2O_3 по сравнению с композитами на основе Fe_2O_3 . В композитах с ПАн структурные изменения выявлены только при использовании Fe_2O_3 : величина l_p уменьшается в 2 раза по сравнению с композитами на основе оксида железа.

Microheterogeneous structure of composites on a basis epoxy resin and oxide Fe (III) or Al (III)

V.I. Shtompel, V.L. Demchenko, V.O. Vilensky, Yu.Yu. Kercha

Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine 48, Kharkivske shausse, Kyiv, 02160, Ukraine

The structure of composites was investigated on a basis epoxy resin and one of metal oxides (Al_2O_3, Fe_2O_3) or the blend PAn and one oxide of the metal, taken in identical quantity. The processes of structurization in composites were established as dependence from type of atoms of metal in oxides. It is shown, that under identical concentration dependence of the effective size l_p microareas of heterogeneity which are formed in composites, and temperatures of display of segmental mobility T_g of intercentral molecular links of a polymeric matrix, the absolute size of these structural parametres is considerably smaller in composites with Al_2O_3 , comparing with composites on the basis of Fe_2O_3 . The structural changes of composites with the Pan were revealed only under the usage Fe_2O_3 : the l_p size becomes in 2 times smaller, comparing with iron oxide composites.