ВПЛИВ ПОСТІЙНОГО МАГНІТНОГО ПОЛЯ НА СТРУКТУРУ ТА ВЛАСТИВОСТІ КОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ ЕПОКСИДНОГО ПОЛІМЕРУ ТА ОКСИДІВ МЕТАЛІВ (Fe₂O₃, Al₂O₃)

В. О. Віленський, В. Л. Демченко

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, вул. Харківське шосе, 48, Київ, 02160, Україна (Отримано 11 грудня 2008 р.; в остаточному вигляді — 19 квітня 2010 р.)

Досліджено вплив постійного магнітного поля на структуру, теплофізичні властивості та електропровідність композитів на основі епоксидного полімеру та одного з оксидів металів $(Al_2O_3 \text{ aбо Fe}_2O_3)$. Показано, що під дією постійного магнітного поля відбувається роздрібнення кристалітів Fe₂O₃ у складі композита ($L \approx 18 \text{ нм} \rightarrow 5.4 \text{ нм}$). Установлено, що під дією магнітного поля щільність вихідного епоксидного полімеру та його композитів з одним з оксидів металів (Al_2O_3 або Fe₂O₃) має тенденцію до зростання, що своєю чергою впливає на їхні властивості, а саме, питому теплоємність й електропровідність композитів.

Ключові слова: магнітне поле, композит, питома густина, питома теплоємність, ектропровідність.

PACS number(s): 44.10.+i, 72.80.Tm, 73.40.-c, 64.60.Ak

I. ВСТУП

Гетерогенні полімерні системи характеризуються структурною неоднорідністю, яка знаходить своє вираження в багатозначності форм молекулярних рухів. При цьому в різних фізичних умовах одні й ті самі структурні елементи проявляють свою автономність неоднаковою мірою, що зумовлює релаксаційну природу структурних перетворень полімерів [1]. У ряді матричних композитів епоксидні полімери (ЕП) посідають важливе місце, оскільки при їх твердненні формується просторова сітка, де частинки наповнювача можуть впливати на її структуру. Збільшення концентрації наповнювача в полімерній матриці лінійної будови викликає аґреґаційні процеси, внаслідок яких при досягненні порога перколяції формується як мінімум двофазна структура композита (утворюється кластер). На ці процеси в умовах обмеженого об'єму хімічної сітки також впливають хімічний склад та структура сітки [2–5].

Важливо також з наукового та практичного погляду дослідити вплив зовнішніх факторів, зокрема постійного магнітного поля (ПМП) на механізм структуроутворення в композитах і, відповідно, на їхні теплофізичні, діелектричні та інші властивості.

Отже, метою роботи було дослідити вплив ПМП на структуру, питому густину та діелектричні властивості композитів на основі ЕП та наповнювачів (Al_2O_3 або Fe_2O_3).

II. ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

Об'єктом дослідження були композити, отримані на основі епоксидної смоли (ЕС) ЕД-20-дигліцидиловий етер дифенілолпропану (ДГЕДФП) (ГОСТ 10577-84,

виробник Росія), тверднення якої виконували триетилентетраміном (виробник завод "РІАП", Україна). Як наповнювачі використовували тонкодисперсні порошки оксидів металів (розмір частинок порошку близько 200 нм) — Al₂O₃ або Fe₂O₃. Оксид заліза α -Fe₂O₃ (TУ 6-09-1418-78); оксид алюмінію α -Al₂O₃ (TV 6-09-426-75). Частка оксидів металів у композитах становила 3 об. % (далі скрізь 3%), що, згідно з результатами дослідження [6], відповідає стану формування кластера наповнювача в структурі поліепоксидної сітки.

Композити ЕП-3% Fe₂O₃ та ЕП-3% Al₂O₃ готували за методикою, описаною в роботі [6], з тією лише відмінністю, що тверднення зразків проводили в ПМП певної сталої напруженості, а саме $H = (2; 4; 6; 8) \cdot 10^5 \text{ A/m}.$

Зразки вихідного епоксидного полімеру й композитів на його основі у вигляді пластинок розміром $0.05 \cdot 0.005 \cdot 0.001$ м досліджували методом ширококутового розсіювання рентґенівських променів із використанням рентґенівського дифрактометра ДРОН-4-07, рентґенооптична схема якого виконана за методом Дебая–Шерера [7] (на розсіювання первинного пучка рентґенівських променів зразком полімеру). Досліджували Си K_{α} -випромінюванні, монохроматизованому Ni-фільтром за $T = 293 \pm 1$ К. Експериментальні профілі інтенсивності нормували на фактор послаблення первинного пучка зразком композита, та на величину його розсіювального об'єму. Похибка вимірювань інтенсивності розсіювання не перевищувала $\pm 3\%$.

Температурну залежність питомої теплоємності $(C_p, \kappa Дж/кг \cdot K)$ композитів вивчали методом диференційної скануючої калориметрії (ДСК) з використанням калориметра, конструкція якого аналогічна описаній у роботі [8]. Досліджували проводили у квазістаціонарному режимі зі швидкістю нагрівання калориметричного блока $2.0 \pm 0.1 \text{ K/xB}$. Похибка

вимірювань C_p не перевищувала ±2.5%. Вимірювали об'ємний опір (R_v) тераомметром Е6-13А (сталий струм, напруга на електродах 10 В) відповідно ГОСТ 22372-77. Відносна похибка вимірювань не перевищувала ±2.5%.

Питому густину ЕП та його композитів досліджували методом гідростатичного зважування [9] зразка композита. Похибка методу становила ±2%.

III. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА АНАЛІЗ

На рис. 1 наведено результати рентт'енографічних досліджень впливу ПМП на кристалічну структуру композитів ЕП-3% Fe₂O₃.



Рис. 1. Ширококутові дифрактограми рентґенівського випромінювання на зразках композитів ЕП-3% Fe₂O₃, отверднених за різних значень напруженості ПМП: 1 — $H = 2 \cdot 10^5 \text{ A/m}$; 2 — $H = 4 \cdot 10^5 \text{ A/m}$; 3 — $H = 6 \cdot 10^5 \text{ A/m}$; 4 — $H = 8 \cdot 10^5 \text{ A/m}$; 5 — H = 0 A/m.

Порівняння інтенсивності розсіювання рентґенівського випромінювання зразками композита сталого складу, отриманими за різних величин Н магнітного поля, показує, що їхня структура характеризується різною щільністю пакування. З рисунка видно, що інтеґральна інтенсивність змінюється несимбатно до зміни напруженості і найбільше збурення відповідає початкові процесу орієнтації континууму диполів композита в ПМП (криві 1 та 5). Зміни форми рефлексів 23.8°; 32.8° та 35.4° та їхні інтенсивності на кривих 1 та 5 показують, що орієнтаційні процеси в композитах починаються з часткового руйнування кристалічної фази, утвореної оксидом заліза: рефлекси 32.8° та 35.4° трансформуються на дуплети 32.4° ; 33.0° та 35.0°; 35.6° відповідно (див. таблицю 1). Зростання напруженості ПМП, за якої відбувається отверднення поліепоксидної матриці та формування в ії складі кристалічної фази Fe₂O₃, супроводжується, по-перше, зростанням щільності пакування, про що свідчить збільшення інтенсивності розглянутих рефлексів; по-друге, відбуваються процеси, пов'язані, як можна припустити, зі змінами у власне кристалічний фазі оксиду заліза. Про це свідчить як поява нових рефлексів (криві 2, 3, 4), так і трансформації, що відбуваються з їхньою формою та інтеґральною інтенсивністю розсіювання рентґенівського випромінювання композитом загалом.

Це припущення підтверджується аналізом змін кутового положення (sin θ) рефлексів (таблиця 1) кристалічної структури композита ЕП-3% Fe₂O₃ залежно від зміни величини напруженості ПМП, обчисленого за рівнянням Вульфа–Бреґґа [10]:

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

де n — порядковий номер дифракційного максимуму на дифрактограмі (для полімерів n = 1 внаслідок релаксаційного характеру процесів структуроутворення в їхньому об'ємі), λ — довжина хвилі рентґенівського випромінювання (для $CuK_{\alpha} \lambda = 0.154$ нм), d (нм) — відстань між кристалічними площинами.

Напруженість	Кутове положення рефлексів, 2θ									
ПМП, А/м										
0	10.2	12.2	14.8	17.2	23.8	26.4	32.8	35.4	37.2	38.8
$2 \cdot 10^5$	9.7	11.5	13.4	16.4	23.8	25.9	32.4	35.0	37.3	39.2
							33.0	35.6		
$4 \cdot 10^{5}$	9.8	11.0	12.5	16.8	23.4	25.7	32.8	35.4	37.0	39.2
							33.2			
6.10^{5}	9.8	11.5	12.7	16.6	23.2	25.6	32.4	35.0	36.8	39.2
					23.8		33.2	35.6		
								36.0		
8.10^{5}	10.2	11.4	12.8	16.6	23.4	25.6	32.8	35.0	37.6	38.8
								35.2		
								35.6		

Таблиця 1. Зміни кутового положення рефлексів кристалічної структури зразка ЕП-3% Fe₂O₃ залежно від величини напруженості ПМП.

Із таблиці 1 видно, що в наведеному наборі рефлексів є такі, положення яких після накладання ПМП залишається сталим ($2\theta = 10.2^{\circ}$; 12.2° ; 17.2°); є рефлекси ($2\theta = 14.8^{\circ}$ та 26.4°), що зміщуються в малокутову область розсіювання, і, нарешті, є рефлекси, зміни яких обговорено вище. Це свідчить, що кристалічні площини відбивання змінюють своє положення при трансформаціях кристалітів оксидів металів під орієнтаційним впливом ПМП та внаслідок стискання поліепоксидної матриці в процесі її отверднення.

Такий висновок підтверджується розрахунками поздовжніх розмірів кристалітів оксиду заліза в композиті ЕП-3% Fe₂O₃ залежно від напруженості ПМП, проведеними за рівнянням Шеррера [11]:

$$L = 0.9\lambda (\beta \cos \theta_{\rm max})^{-1}, \qquad (2)$$

де β — кутова напівширина і-го дифракційного максимуму дискретного типу (як приклад $2\theta_{\rm max} = 32.8^{\circ}$ або 35.3°), $\cos \theta_{\rm max}$ — кутове положення вказаних рефлексів, k = 0.9 — коефіцієнт форми кристаліту; λ — довжина хвилі рентґенівського випромінювання (для ${\rm CuK}_{\alpha} \lambda = 0.154 \, {\rm mm}$).

Із таблиці 2 видно, що накладання поля напруженістю $H = 2 \cdot 10^5 \,\text{A/m}$ на композит у процесі формування обмежує просторові розміри кристалітів. Зміни, що відбулися з кристалічною структурою Fe₂O₃ у складі композита, спричинили роздрібнення кристалітів оксиду заліза в складі композита від величини L = 18.0 до 5.4 нм (таблиця 2).

Напруженість	Розмір
ПМП, А/м	кристаліта, нм
0	18.0 ± 0.1
$2 \cdot 10^{5}$	5.4 ± 0.1
$4 \cdot 10^{5}$	10.0 ± 0.1
$6 \cdot 10^5$	9.5 ± 0.1
$8 \cdot 10^{5}$	9.9 ± 0.1

Таблиця 2. Залежність поздовжніх розмірів кристалітів оксиду заліза від напруженості ПМП в композиті ЕП-3% Fe₂O₃.

Поступове збільшення напруженості ПМП при формуванні структури композита показало, що на

певному етапі орієнтаційні процеси частинок феромагнетика Fe₂O₃ в магнітному полі набувають властивостей структурування в нових умовах. Причому зі зростанням симбатне збільшення інтенсивності розсіювання рентґенівських променів (див. рис. 1) композитом у цілому дає підстави стверджувати, що структурування кристалічної фази сприяє процесам упорядкування топологічної структури поліепоксидної матриці композита.

У зв'язку з цим було необхідним дослідити вплив напруженості ПМП на питому густину поліепоксидної матриці та композитів ЕП-3% Fe_2O_3 і ЕП-3% Al_2O_3 (таблиця 3).

Із таблиці 3 видно, що густина епоксидного полімеру та його композицій з оксидами металів алюмінію й заліза проявляє тенденцію до зростання з підвищенням напруженості ПМП. Водночас із значень густини ЕП, композитів та власної питомої густини оксидів Al_2O_3 і Fe_2O_3 , а саме, $3.97 \cdot 10^3 \, {\rm kr/m^3}$ та $5.24 \cdot 10^3 \, {\rm kr/m^3}$ відповідно [12], можна зробити висновок, що фізичні властивості цих сполук впливають на характер взаємодії з полімерною матрицею, що позначається на величині питомої густини композита.

Слід звернути увагу на повну відповідність результатів дослідження питомої теплоємності й питомої густини розглянутих зразків (рис. 2 і таблиця 3). Порівняння термограм композитів ЕП-3% Al₂O₃ та ЕП-3% Fe₂O₃ свідчить, що в останньому спостерігається більше температурних переходів, які відбуваються з більшим поглинанням тепла.

Це узгоджується з висновком, зробленим у роботі [6], що в основі взаємодії між Fe₂O₃ та полярними групами епоксидного полімеру лежить механізм формування координаційних центрів довкола природного ліганду оксиду заліза. Тому важливо було оцінити, як впливає ПМП малої напруженості на питому теплоємність зазначених зразків. На рис. 2 наведено ці результати (криві 1', 2' та 3'), які показують, що орієнтаційні процеси дипольних груп у складі матричного полімеру та системи диполів, якими є оксиди металів, при дії постійного магнітного поля суттєво обмежують кінетичну рухливість сегментів макроланцюгів епоксидного полімеру. Внаслідок цього температурна залежність C_p цих різних за складом зразків є досить близькою.

Напруженість	$\frac{ ho}{10^3}$, кг/м 3					
	ЕП	EII -3% Fe ₂ O ₃	EII -3% Al ₂ O ₃			
0	1.1588	1.2255	1.1917			
$2 \cdot 10^{5}$	1.1575	1.2655	1.1983			
$4 \cdot 10^{5}$	1.1622	1.2536	1.1980			
$6 \cdot 10^5$	1.1595	1.2626	1.2026			
$8 \cdot 10^{5}$	1.1636	1.2574	1.1983			

Таблиця 3. Значення густини епоксидного полімеру та композитів на його основі: ЕП-3% Fe₂O₃ і ЕП-3% Al₂O₃ залежно від величини напруженості ПМП.



Рис. 2. Залежність питомої теплоємності епоксидного полімеру (1), композита ЕП-3% Al₂O₃ (2), композита ЕП-3% Fe₂O₃ (3) та їхніх аналогів (1', 2', 3') отверднених при напруженості ПМП: $H = 2 \cdot 10^5$ A/м.

На рис. За та 3б наведено результати дослідження залежності C_p від температури та напруженості ПМП для композитів ЕП-3% Al₂O₃ та ЕП-3% Fe₂O₃. Порівняння термограм композитів, які відрізняються системами диполів (O⁻-Al⁺-O⁻-Al⁺-O⁻ та O⁻-Fe⁺-O⁻-Fe⁺-O⁻) та їх взаємодією з полем, напруженість якого послідовно зростає, показує, що структура композитів, зміну якої ініціює магнітне поле, набуває подібності після певної величини H, як видно з термограм. Подібність впливу малої напруженості $H = 2 \cdot 10^5$ A/м на питому теплоємність композитів ЕП-3% Al₂O₃ та ЕП-3% Fe₂O₃ (рис. За і 36) наводить на думку, що тільки на початковому етапі реорганізації структури композита активну роль відіграють дипольні комплекси оксидів, натомість за більших значень H набувають впливу магнітні властивості (феромагнітні чи діамагнітні) частинок наповнювача. Це підтверджується тим, що орієнтаційний вплив поля через комплекс диполів (O⁻–Al⁺–O⁻–Al⁺–O⁻ на C_p композита вдвічі слабший порівняно з комплексом диполів O⁻– Fe⁺–O⁻–Fe⁺–O⁻).

На рис. 4 і 5 наведено температурні залежності електропровідності досліджуваних композитів. Порівняння кривих показує, що електропровідність епоксидного полімеру (діелектрика), наповненого Fe₂O₃ чи Al₂O₃ зростає майже на 3–4 порядки під дією температури і на 1.5–2 порядки під дією магнітного поля. Встановлено, що незалежно від природи оксиду та особливостей тверднення композитів функція провідності має S-подібний вигляд і досягає насичення при ступені наповнення 3–5 об. %.

Композит будови ЕП-Ме₂О₃ розглядали як суміш спряжених полярних діелектриків, а саме ЕПпослідовність зв'язаних σ^+ (атоми вуглецю) та π^- (ароматичні ядра) зарядів, тоді як оксиди — це послідовність σ^- та σ^+ зв'язаних атомів. Вільні електрони, природа яких в існуванні спряжених фраґментів ланцюгів полімеру та утворенні кулонівських взаємодій між полярними складниками композита при докладанні потенціалу мають можливість як до переносу заряду, так і бути захопленими пастками (ароматичними ядрами ЕП). При накладанні ПМП на процеси поліприєднання (тверднення ЕП) утворюється нова конфіґурація континууму полярних молекул, яка, як показують результати роботи [13], сприяє зростанню dc провідності на 1-2 порядки, не змінюючи вигляду функції.



Рис. 3. Температурні залежності питомої теплоємності зразків композита ЕП-3% Al₂O₃ (a) та ЕП-3% Fe₂O₃ (б) отверднених за різних значень напруженості ПМП: 1 - H = 0 А/м; $2 - H = 2 \cdot 10^5$ А/м; $3 - H = 4 \cdot 10^5$ А/м; $4 - H = 6 \cdot 10^5$ А/м; $5 - H = 8 \cdot 10^5$ А/м.



Рис. 4. Температурні залежності електропровідності композита ЕП-3% Al_2O_3 за різних значень напруженості ПМП: 1 - H = 0 A/M; $2 - H = 2 \cdot 10^5 A/M$; $3 - H = 4 \cdot 10^5 A/M$; $4 - H = 6 \cdot 10^5 A/M$; $5 - H = 8 \cdot 10^5 A/M$.



Рис. 6. Залежності електропровідності композитів ЕП-3% Fe₂O₃ (1) та ЕП-3% Al₂O₃ (2) від напруженості ПМП при T = 298 K.

Суттєвим впливом на визначення механізму провідності композитів є квазілінійний нагрів, при якому відбувається збільшення кінетичної рухливості груп та сеґментів ЕП, їх контактні взаємодії з Me₂O₃, причому інтервал зміни провідності досягає 3-4 порядків під дією температури.

Аналізуючи результати дослідження електропро-



Рис. 5. Температурні залежності електропровідності композита ЕП-3% Fe₂O₃ за різних значень напруженості ПМП: 1 — H = 0 А/м; 2 — $H = 2 \cdot 10^5$ А/м; 3 — $H = 4 \cdot 10^5$ А/м; 4 — $H = 6 \cdot 10^5$ А/м; 5 — $H = 8 \cdot 10^5$ А/м.

відності композитів ЕП-3% Al_2O_3 та ЕП-3% Fe_2O_3 , сформованих у ПМП, необхідно звернути увагу на величину їх електропровідності при 298 К (рис. 6). З рисунка можна зробити висновок, що використання цих оксидів металів разом із застосуванням ПМП дає змогу надати полярним діелектрикам певну електропровідность, яка при циклічній зміні температури зразків дозволяє наділити полярні діелектрики властивостями напівпровідників, та практично використовувати такі композити як датчики температури або ж створювати охоронні системи на їхній основі.

IV. ВИСНОВКИ

Наведені результати свідчать, що застосування ПМП для орієнтаційних процесів континууму полярних диполів у складі ЕП та оксидів Fe_2O_3 або Al_2O_3 відкриває можливості впливати не лише на стан впорядкування кристалічної структури наповнювача, але й на топологічну структуру епоксидного полімеру в процесі його тверднення. Цими результатами показано, що зміною концентраційного складу композита, природи оксиду металу та температурою можна прогнозовано змінювати густину композитів, питому теплоємність та електропровідність.

- С. Я. Френкель, И. М. Цыгельный, Б. С. Колупаев, Молекулярная кибернетика (Свит, Львов, 1990).
- [2] A. Dufresne, J.-Y. Cavaille, J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys. 36, 2211 (1998).
- [3] D. C. Lee, L. W. Jang, J. Appl. Polym. Sci. 68, 1997 (1998).
- [4] A. Dufresne, J.-Y. Cavaille, W. Helbert, Macromolecules 29, 7624 (1996).
- [5] M. Funabashi, Polym. Int. 45, 303 (1998).
- [6] В. О. Віленський, В. Л. Демченко, Полім. журн. 30, 133 (2008).
- [7] O. Kratky, I. Pilz, P. J. Schmitz, J. Colloid Interface Sci. 21, 24 (1966).
- [8] Ю. К. Годовский, Теплофизические методы исследования полимеров (Химия, Москва, 1976).
- [9] Химическая энциклопедия, ред. И. Л. Кнунянц (Боль-

шая российская энциклопедия, Москва, 1992).

- [10] А. И. Китайгородский, *Молекулярные кристаллы* (Наука, Москва, 1971).
- [11] А. Гинье, Рентгенография кристаллов. Теория и практика (Физматгиз, Москва, 1961).
- [12] Физико-химические свойства окислов (Металлургия, Москва, 1978).
- [13] В. О. Віленський, В. О. Овсянкіна, В. І. Штомпель, Полім. журн. 26, 26 (2004).

EFFCT OF CONSTANT MAGNETIC FIELD ON THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF COMPOSITES BASED ON EPOXIDE RESIN AND METALS OXIDES

V. O. Vilensky, V. L. Demchenko Institute of Macromolecular Chemistry, NAS of Ukraine 48, Kharkivske Hwy, Kyiv, 02160, Ukraine

Influence of an constant magnetic field on structure, thermophysical properties and electrical conduction of composites from epoxide resin and one of metal oxides (Al₂O₃ or Fe₂O₃) was studied. It is shown that under influence of a constant magnetic field crushing of crystallites Fe₂O₃ as a part of composite ($L \approx 18 \text{ HM} \rightarrow 5.4 \text{ HM}$) takes place. It is established that under the influence of magnetic field the density of initial epoxide resin and its composites with one form of metal oxides (Al₂O₃ or Fe₂O₃) have tended to increase which in turn influences their other properties, namely a specific thermal capacity and electrical conduction of composites.