

PACS numbers: 61.05.cf, 61.41.+e, 62.23.Pq, 64.60.al, 72.80.Tm, 82.35.Np, 83.80.Ab

Структура та властивості полімерних композитів на основі епоксидного полімера, поліаніліну та оксиду металу Al(III) або Fe(III)

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

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

Досліджено структуру та теплофізичні властивості композитів на основі епоксидного полімера та сумішей поліаніліну (ПАН) і одного з оксидів металів (Al_2O_3 , Fe_2O_3). Встановлено залежність процесів структуроутворення в композитах від типу атомів металу в оксидах. Показано, що вплив ПАН на мікрогетерогенну структуру композитів з Al_2O_3 відсутній, а з Fe_2O_3 має місце зменшення ефективного розміру l_p мікрообластей гетерогенності композитів, більше, ніж вдвічі. Виявлено меншу величину сегментальної рухливості T_c в композитах з сумішшю (ПАН, Al_2O_3) порівняно з композитами з сумішшю (ПАН, Fe_2O_3).

The structure and thermal properties of composites based on epoxide resin and mixtures of polyaniline (PAN) and metal oxides (Al_2O_3 or Fe_2O_3) are investigated. The dependence of the processes of structure formation in the composites on the type of metal atoms in oxides is revealed. As shown, the impact of PAN on the microheterogeneous structure of the composites with Al_2O_3 is absent, and for those with Fe_2O_3 , reduction in the effective size of heterogeneity microareas of the composites, l_p , more than twice takes place. Smaller segmental mobility, T_c , in the composites with mixture (PAN, Al_2O_3) as compared to composites with mixture of (PAN, Fe_2O_3) is revealed.

Исследована структура и теплофизические свойства композитов на основе эпоксидного полимера и смесей полианилина (ПАН) и одного из оксидов металлов (Al_2O_3 , Fe_2O_3). Установлена зависимость процессов структурообразования в композитах от типа атомов металла в оксидах. Показано, что влияние ПАН на микрогетерогенную структуру композитов с Al_2O_3 отсутствует, а с Fe_2O_3 имеет место уменьшение эффективного размера l_p микрообластей гетерогенности композитов более чем вдвое. Выявлена меньшая величина сегментальной подвижности T_c в композитах со смесью (ПАН, Al_2O_3) по сравнению с композитами со смесью (ПАН, Fe_2O_3).

Ключові слова: композит, епоксидний полімер, мікрогетерогенна структура, оксид металу, поліанілін.

(Отримано 27 жовтня 2011 р.)

1. ВСТУП

Полімерні композити здатні задовольняти вимоги до матеріалів, які мають необхідні функціональні властивості [1].

Епоксидні полімери є основою для створення перспективних полімерних матеріалів, зокрема, композитів на їх основі; тому закономірності їх формування є об'єктом всебічного вивчення. Наповнення епоксидних полімерів (на стадії їх твердіння) наповнювачами різної природи дає змогу одержати композитні матеріали з певними технологічними та експлуатаційними характеристиками [2, 3].

Раніше в роботі [4] нами були виконані дослідження мікрогетерогенної структури та теплофізичних властивостей композитів на основі епоксидного полімера та одного з оксидів металів (Al_2O_3 , Fe_2O_3). Було встановлено істотну залежність мікрогетерогенного стану структури композитів від типу атомів металу в оксидах.

У зв'язку з цим, у даній роботі ставилося за мету дослідити вплив високодисперсного наповнювача поліаніліну (ПАН), який утворює водневі зв'язки з оксидами металів на структуру та теплофізичні властивості полімерних композитів на основі епоксидного полімера (ЕП) та одного з оксидів металу (Al_2O_3 , Fe_2O_3).

2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

У роботі досліджували композити, одержані на основі епоксидної смоли ЕД-20 (ГОСТ 10577-84, виробник — Росія), твердіння якої виконували за допомогою триетилентетраміну (виробник — завод «РІАП», Україна). Епоксидну смолу (ЕС) використовували без додаткового оброблення, а триетилентетрамін (ТЕТА) очищували дистиляцією у вакуумі.

Як наповнювачі використовували суміш ПАН (розмір частинок порошку близько 1 мкм) і одного з оксидів металів (розмір частинок порошку близько 200 нм) — Fe_2O_3 або Al_2O_3 . Оксиди металів Fe_2O_3 (ТУ 6-09-1418-78) і Al_2O_3 (ТУ 6-09-426-75) перед змішуванням з ЕС сушили у вакуумі протягом 24 год. за $T = 373$ К. Використаний в роботі ПАН був синтезований в ІХВС НАН України за методикою, описаною в роботі [5]. Перед поєднанням ПАН з ЕС його частинки змочували в ацетоні й подрібнювали у ступці, після чого сушили у вакуумі протягом 24 год. за $T = 333$ К.

Для покращення змочування матричним полімером поверхні наповнювача та з метою його однорідного розподілу в полімерній мат-

риці перед введенням у реакційну суміш його поверхню обробляли 1% розчином ЕС в ацетоні шляхом перемішування суміші протягом 1 год. Після цього до суміші додавали необхідну кількість ЕС і перемішували ще протягом 1 год. Епоксидну смолу та затвердуюч змішували в співвідношенні 18 мас. ч. ТЕТА на 100 мас. ч. ЕД-20. Суміш компонент піддавали вакуумуванню за залишкового тиску $P = 9,8 \cdot 10^4$ Па впродовж 30 хв. Затвердіння зразків композитів у вигляді плівки, одержаної на пласкій політетрафлюоретиленовій пластині тривало протягом 10 год. Після цього всі композити піддавали температурній стабілізації за температури $T = 333$ К. Досліджувані серії зразків містили 0, 0,2, 1,0, 3,0, 5,0, 9,0 та 19,0 об'ємних частин наповнювача на 100 об'ємних частин епоксидної смоли.

Мікрогетерогенну структуру композитів досліджували методом малокутового розсіяння Рентгенових променів за допомогою малокутової Рентгенової камери КРМ-1 із щільним коліматором, виконаним за методом Краткі. Геометричні параметри камери задовольняли умові нескінченної висоти первинного жмута випромінювання [6]. Експериментальні профілі інтенсивності нормували на величину фактора послаблення первинного жмута випромінювання зразками композитів, а також на величину їх розсіювального об'єму. Дослідження виконували в CuK_α -випромінненні, монохроматизованому Ni-фільтром за $T = 293 \pm 1$ К.

Теплофізичні властивості композитів досліджували методом диференційної сканівної калориметрії (ДСК) з використанням калориметра, конструкція якого аналогічна описаній в роботі [7]. Термограми нагрівання одержували в температурному інтервалі від 293 до 423 К. Дослідження виконували в квазістаціонарному режимі зі швидкістю нагрівання калориметричного блоку $2 \pm 0,1$ К/хв, маса зразка становила 0,0002–0,0003 кг.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕННЯ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

При виконанні аналізу профілів інтенсивності малокутового розсіяння Рентгенових променів ЕП та композитів на його основі з сумішшю (ПАН, Al_2O_3), представлених як у вигляді залежності \tilde{I} від q (рис. 1), так і $s^3 \tilde{I}$ від s^3 (Руландових графіків), у відповідності з роботами [8, 9], де \tilde{I} — інтенсивність розсіяння без внесення колімаційної поправки, а s і q — пряме і наведене значення одиничного вектора в просторі оберненої ґратниці ($s = \lambda^{-1} 2 \sin \theta$, а $q = 2\pi s$), встановлено, що вихідний епоксидний полімер є структурно однорідним (гомогенним), тоді як композити на його основі з (ПАН, Al_2O_3) характеризуються мікрогетерогенністю структури. Це означає, що контраст електронної густини в об'ємі ЕП $\Delta\rho \approx 0$ ($\Delta\rho = \rho - \langle\rho\rangle$, де ρ , $\langle\rho\rangle$ — локальне і середнє значення електронної густини в об'ємі псевдодвофазової системи), тоді як у композитах величина $\Delta\rho \neq 0$ зрос-

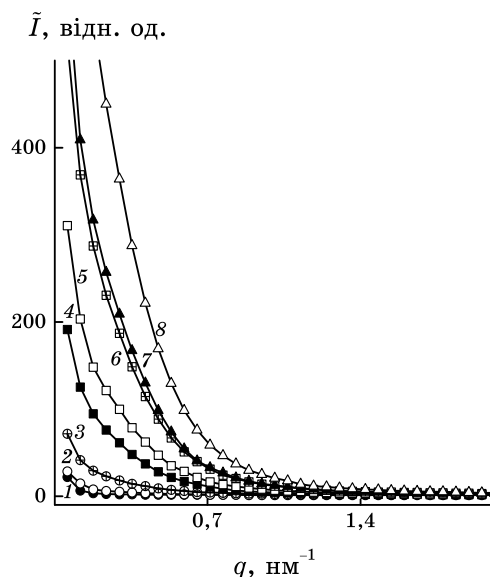


Рис. 1. Профілі інтенсивності малокутового розсіювання рентгенівських променів зразками композитів на основі ЕП та суміші ПАН і Al_2O_3 . Концентрація суміші ПАН і Al_2O_3 у композитах становила: 0,0 (1), 0,2 (2), 0,5 (3), 1,0 (4), 3,0 (5), 5,0 (6), 9,0 (7) і 19,0 % об. (8).

тає пропорційно збільшенню концентрації в них наповнювача (ПАН, Al_2O_3). Важливо відмітити, що існуючі в об'ємі композитів мікрообласті гетерогенності стохастично розміщені в просторі. На це вказує відсутність прояву інтерференційного максимуму на профілях інтенсивності (рис. 1, криві 2–8).

Напівкількісну оцінку відносного рівня гетерогенності структури досліджуваних композитів виконували шляхом порівняння значень їх Породового інваріанту Q' [10]:

$$Q' = \int_0^{\infty} \tilde{I}(q) q dq,$$

величина якого незалежна (інваріантна) щодо форми мікрообластей гетерогенності та безпосередньо пов'язана із середньоквадратичним значенням флюктуації електронної густини ($\langle \Delta\rho^2 \rangle$) в об'ємі двофазової системи: $Q' \propto \langle \Delta\rho^2 \rangle$, де $\langle \Delta\rho^2 \rangle = \varphi_1\varphi_2(\rho_1 - \rho_2)^2$, при цьому φ_1, φ_2 і ρ_1, ρ_2 — об'ємна частка і електронна густина фаз ($\varphi_1 + \varphi_2 = 1$).

З концентраційної залежності значень інваріанту Q' (рис. 2) видно, що відносний рівень гетерогенності структури зростає зі збільшенням концентрації суміші (ПАН, Al_2O_3) в об'ємі сітчастого полімера, як це спостерігалось для композитів лише з оксидом алюмінію [4].

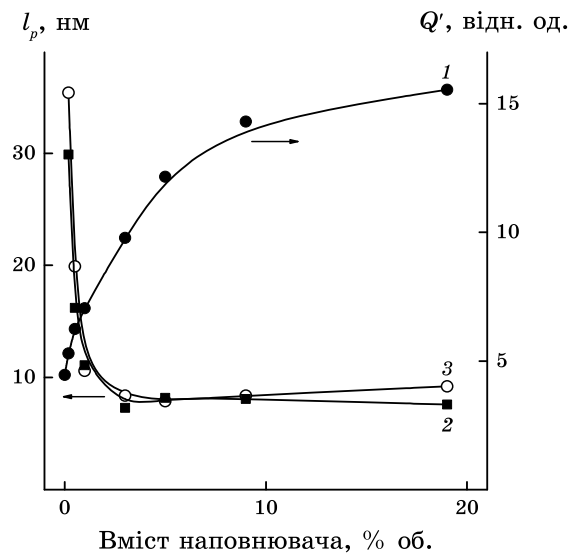


Рис. 2. Графічна залежність Породового інваріанту Q' (1) та діапазону гетерогенності l_p від концентрації Al_2O_3 (2) та суміші ПАН, Al_2O_3 (3) в композитах.

Для більш повної характеристики мікрогетерогенної структури композитів виконали оцінку ефективного розміру мікрообластей гетерогенності шляхом визначення за методом авторів роботи [9] величини такого структурного параметра, як діапазон гетерогенності l_p . Цей структурний параметер безпосередньо пов'язаний із середнім діаметром (при виконанні нескінченної кількості ліній через центр ваги мікрообластей) різних за величиною локальної електронної густини мікрообластей гетерогенності ($\langle l_1 \rangle$, $\langle l_2 \rangle$) в двофазовій системі: $l_p = \varphi_2 \langle l_1 \rangle = \varphi_1 \langle l_2 \rangle$.

З наведеного на рис. 2 графіка залежності величини l_p від концентрації Al_2O_3 в композитах видно, що зі зростанням вмісту наповнювача (від 0,2 до 3,0 об.%) ефективний розмір мікрообластей гетерогенності різко зменшується, тоді як при подальшому збільшенні концентрації Al_2O_3 до 5,0–19,0 об.% величина l_p залишається незмінною і становить близько 8 нм.

Виявлений ефект зменшення ефективного розміру мікрообластей гетерогенності до сталої величини при послідовному зростанні концентрації Al_2O_3 в композитах може бути пояснений утворенням мікрообластей гетерогенності на поверхні частинок наповнювача, що схематично зображено на рис. 3, в результаті взаємодії (на початковій стадії твердіння ЕС) між атомами кисню молекул Al_2O_3 з протонами груп NH полімерної матриці, зокрема, фрагментів молекул затвердуюча (ТЕТА). Відповідно має місце й однакова (для

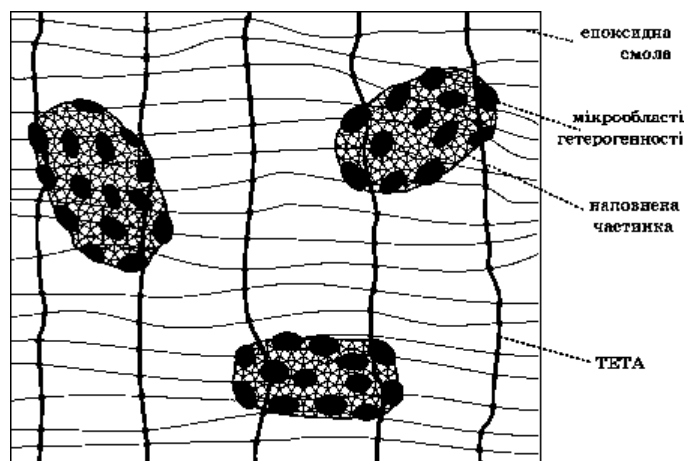


Рис. 3. Модель утворення мікробластей гетерогенності на поверхні частинок наповнювача.

композитів із сумішшю ПАН і Al_2O_3 та композитів лише з Al_2O_3) концентраційна залежність ефективного розміру мікробластей гетерогенності l_p (рис. 2, криві 2, 3).

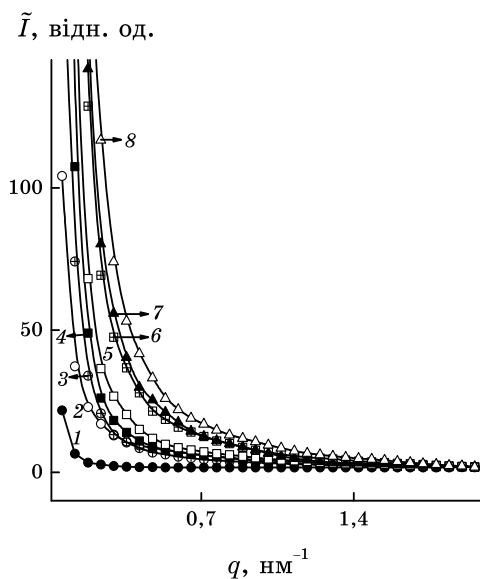


Рис. 4. Профілі інтенсивності малокутового розсіяння Рентгенових променів зразками композитів на основі ЕП та суміші ПАН і Fe_2O_3 . Концентрація суміші ПАН і Fe_2O_3 в композитах становила: 0,0 (1), 0,2 (2), 0,5 (3), 1,0 (4), 3,0 (5), 5,0 (6), 9,0 (7) і 19,0% об. (8).

З наведених на рис. 4 профілів інтенсивності малокутового розсіяння Рентгенових променів композитів із сумішшю (ПАН, Fe_2O_3) видно, що як і для попередніх композитів з (ПАН, Al_2O_3), має місце послідовне зростання інтенсивності розсіяння в інтервалі значень q від $0,16$ до $1,2 \text{ нм}^{-1}$ при поступовому зростанні концентрації (ПАН, Fe_2O_3) в об'ємі полімерної матриці.

У відповідності з цим концентраційна залежність для композитів з (ПАН, Fe_2O_3) інваріанту Q' (рис. 5) є подібною до аналогічної залежності для композитів з (ПАН, Al_2O_3) (рис. 2), однак спостерігається суттєвий відхил графіка Q' від прямої лінії при зростанні вмісту наповнювача (ПАН, Fe_2O_3) в композитах від $1,0$ до $9,0$ об.%, аналогічне тому, яке мало місце в системі лише з Fe_2O_3 [4]. Останнє є наслідком значного вбирання атомами заліза CuK_α -випромінювання [11]. Як відомо, лише це випромінювання використовується при рентгеноструктурних дослідженнях систем полімерного (олігомерного) типу. Звертає увагу існування подібної з композитами на основі ЕП і Al_2O_3 концентраційної залежності ефективного розміру мікрообластей гетерогенності l_p , а також вихід графіка цієї залежності на незмінну величину при однаковій концентрації Al_2O_3 і Fe_2O_3 . Однак для композитів на основі ЕП і Fe_2O_3 незмінна величина l_p є значно більшою ($\cong 33 \text{ нм}$), ніж у композитах з Al_2O_3 (рис. 2, рис. 5).

Примітно, що концентраційна залежність величини ефективного

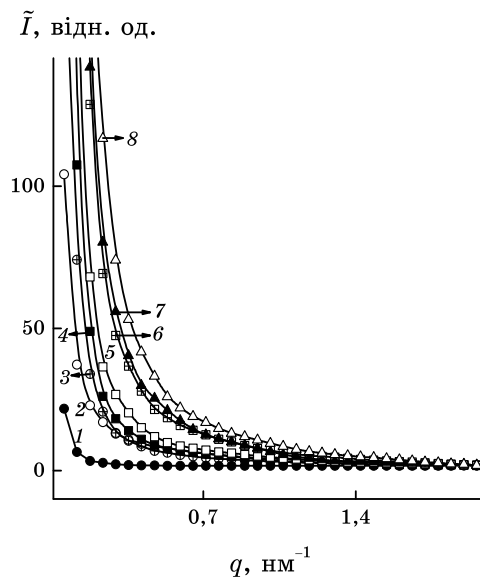


Рис. 5. Графічна залежність Породового інваріанту Q' (1) та діпазону гетерогенності l_p від концентрації Fe_2O_3 (2) та суміші ПАН, Fe_2O_3 (3) в композитах.

розміру мікрообластей гетерогенності l_p в композитах з ПАН і Fe_2O_3 є подібною до залежності цього структурного параметра композитів лише з Fe_2O_3 (рис. 5, криві 2, 3). Разом з тим, абсолютні значення l_p в композитах на основі ЕП і сумішшю ПАН і Fe_2O_3 є вдвічі меншими від композитів лише з Fe_2O_3 . Це вказує на існування водневих зв'язків між NH-групами ПАН і молекулами оксидів металів однакової валентності.

Виявлений вплив взаємодії дисперсних частинок ПАН і оксидів металів на структурні характеристики досліджуваних композитів має відображення і в теплофізичних властивостях цих систем. Зокрема, наведені в таблиці концентраційні залежності середньоінтервальних значень температури прояву сегментальної рухливості (T_c) міжвузлових молекулярних ланок ЕП сітчастої будови досліджуваних композитів виявляють більш швидке зменшення значень T_c , у випадку наповнювача ПАН і Al_2O_3 , ніж у випадку наповнювача ПАН і Fe_2O_3 , при збільшенні концентрації наповнювачів. Виявлене зниження температури склування полімерної матриці сітчастої будови при збільшенні вмісту наповнювача (ПАН і одного з оксидів Al(III) чи Fe(III)) в її об'ємі є наслідком лише існування взаємодії (як за рахунок водневих зв'язків, так, можливо, і в результаті донорно-акцепторних взаємодій) між аміногрупами ПАН та атомами кисню оксидів металів.

4. ВИСНОВКИ

Виконані дослідження мікрогетерогенного стану структури (на нанорозмірному рівні) композитів на основі ЕП і сумішей ПАН та одного з оксидів металу (Al_2O_3 , Fe_2O_3), показали суттєву залежність величини ефективного розміру l_p мікрообластей гетерогенності, що формуються в об'ємі полімерної матриці сітчастої будови на початковому етапі її твердіння, від типу атомів металу в оксидах. Встановлено існування взаємодій між NH-групами ПАН та оксидами металів (особливо з Al_2O_3), що знаходить прояв у значно швидшому зменшенні температури прояву сегментальної рухливості міжвузлових молекулярних ланок полімерної сітки T_c в композитах на основі ЕП і суміші (ПАН, Al_2O_3), порівняно з композитами, наповнених сумішшю (ПАН, Fe_2O_3), по мірі зростання концентрації наповнювачів.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. В. И. Иржак, *Успехи химии*, 74, № 10: 1025 (2005).
2. А. В. Букетов, П. Д. Стухляк, Є. М. Кальба, *Фізико-хімічні процеси при формуванні епоксикомпозитних матеріалів* (Тернопіль: Збруч: 2005).

3. В. Л. Демченко, В. О. Віленський, *Полімер. журн.*, **31**, № 2: 97 (2009).
4. В. І. Штомпель, В. Л. Демченко, В. О. Віленський, Ю. Ю. Керча, *Полімер. журн.*, **30**, № 3: 233 (2008).
5. S. Tamura, *Jpn. Patent*, **60**: 109988 (1986).
6. O. Kratky, I. Pilz, and P. J. Schmitz, *J. Colloid Interface Sci.*, **21**, No. 1: 24 (1966).
7. Ю. К. Годовский, *Теплофизические методы исследования полимеров* (Москва: Химия: 1976).
8. W. Ruland, *J. Appl. Cryst.*, **4**, No. 1: 70 (1971).
9. R. Perret and W. Ruland, *Kolloid Z. — Z. Polymere*, **247**: 835 (1971).
10. G. Porod, *Small-Angle X-Ray Scattering* (London: Academic Press: 1982).
11. Л. Азаров, М. Бюргер, *Метод порошка в рентгенографии* (Москва: Изд-во иностранной литературы: 1961).