

Influence of an external magnetic field on the structure formation and transport properties of polymeric composites based on epoxy and Fe₃O₄

V.V. Korskanov¹, V.B. Dolgoshey², T.A. Shantaliy¹, I.L. Karpova¹, K.S. Dragan¹, M.V. Rukhaylo¹

¹ - *Institute of Macromolecular Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine, Kharkov Chaussee, 48, Kyiv, 02160, Ukraine*

² - *Kyiv National University of Construction and Architecture, Povitroflotsky Avenue, 31, Kyiv, 03680, Ukraine*

Tel.: +38044241540

E-mail: vdolgoshey@mail.ru

Article info: received 29.08.2017, revised 02.09.2017, accepted 30.09.2017

Korskanov, V.V., Dolgoshey, V.B., Shantaliy, T.A., Karpova, I.L., Dragan, K.S., Rukhaylo, M.V. (2017) Influence of an external magnetic field on the structure formation and transport properties of polymeric composites based on epoxy and Fe₃O₄, 3(36), doi: 10.26909/csl.3.2017.4

In this paper, the results of the study of the influence of an external magnetic field on the thermal and electrically conductive properties of composites based on epoxy and magnetite are presented. Different types of fillers or amplifiers have been developed to obtain composite materials with desirable thermal, mechanical and electrical properties. Fillers play an important retrofitting role in improving the efficiency of polymers and production efficiency. The samples of the initial epoxy polymer (EP) and composites based on EP and magnetite (Fe₃O₄) were obtained. To obtain the samples, an epoxidian oligomer (EDO) based on bisphenol A was used, with a density of 1150 kg / m³ at a temperature of 293 K (DER 321 trademark of DOW Chemical). As a curing agent for EDO, Polypox H354 (manufacturer of UPPC (Germany)) was used. As a filler, magnetite (Fe₃O₄) with a density of 5200 kg/m³ with a conductivity of 10⁻⁴÷10⁻² S/m and a particle size of 1÷5 μm was selected. Such samples were formed under the action of an external magnetic field and without it. It is found that the formation of a composite under the influence of an external magnetic field leads to the formation of continuous channels from ferromagnetic particles of Fe₃O₄ in a continuous matrix of EP. It is established that, despite of the high intrinsic electrical conductivity of Fe₃O₄, the presence of continuous filler channels does not contribute significantly to the resistivity of composites due to high intercontact resistance within the filler channels. The thermal conductivity in the direction of the orientation of the Fe₃O₄ particles increases substantially. This means that the electrical conductivity of such composites determines the conductivity of the polymer matrix. At the same time, the specific resistance of the composite of the same gross composition in the direction along the direction of the magnetic field of the filler is much lower, but in absolute value remains rather high.

Key words: polymeric composites, magnetic field, thermal conductivity.

Вплив зовнішнього магнітного поля на структуроутворення та транспортні властивості полімерних композитів на основі епоксидного полімеру та Fe₃O₄

В.В. Корсканов¹, В.Б. Долгошей², Т.А. Шанталій¹, І.Л. Карпова¹, К.С. Драган¹, М.В. Рухайло¹

¹ - *Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, Київ, Україна*

² - *Київський національний університет архітектури і будівництва, Київ, Україна*

Разработаны различные типы наполнителей или усилителей для получения композитных материалов с желательными тепловыми, механическими и электрическими свойствами. Наполнители играют важную переоснащающую роль в повышении эффективности полимеров и эффективности производства. Получены образцы исходного эпоксидного полимера (ЭП) и композитов на основе ЭП и магнетита (Fe₃O₄), сформированных под действием внешнего магнитного поля и без него. Обнаружено, что формирование композита под действием внешнего магнитного поля приводит к образованию непрерывных каналов из ферромагнитных частиц Fe₃O₄ в сплошной матрице ЭП. Установлено, что несмотря на высокую собственную электропроводность Fe₃O₄, наличие непрерывных каналов наполнителя не вносит существенного вклада в удельное сопротивление композитов

вследствие високого межконтактного сопроотивлення внутри каналов наполнителя. Теплопроводность в направлении ориентации частиц Fe_3O_4 , существенно возрастает.

Вступ

Дослідження, спрямовані на створення нових матеріалів з високими характеристиками на основі полімерних композитів та наноккомпозитів наразі є однією з пріоритетних задач сучасної прикладної науки. Серед значущих досліджень у цій галузі виробництво електро- та теплопровідних полімерних композитів займає особливе місце через можливість використання таких матеріалів у багатьох галузях (будівництво, мікроелектронні прилади, авіа та космічні компоненти, автомобільні, біомедичні прилади, тощо) [1, 2].

Для отримання композиційних матеріалів з бажаними термічними, механічними та електричними властивостями розроблені різні види наповнювачів або підсилювачів. Наповнювачі відіграють важливу армуючу роль у підвищенні ефективності полімерів та ефективності виробництва. Для поліпшення електричної та теплової провідності використання провідних металевих частинок добре вивчено. Проте введення такого наповнювача погіршує корисні механічні та фізичні переваги полімерних матриць (висока ударна міцність, низька густина). Тому представляє великий інтерес мінімізувати кількість доданого наповнювача [3, 4]. Одним із методів для реалізації цього є орієнтація функціонального наповнювача у потрібному напрямку за допомогою зовнішніх силових полів під час приготування композиту.

У цьому сенсі використання електричних та/або магнітних полів у процесі одержання полімерних композиційних матеріалів може бути цікавим способом підвищення електричної та теплової провідності. Така примусова орієнтація наповнювача дозволяє збільшити анізотропію складу, а отже, пріоритетні напрями для тепло- та електричного транспорту створюються уздовж напрямку зовнішнього силового поля. Це має знайти важливе застосування для теплозбереження у будівництві, в теплообмінниках та пристроях теплової дисипації в електроніці, де задана теплопровідність у певному напрямку відіграє визначальну роль [5, 6]. Ці підходи є дуже привабливими завдяки простій орієнтації функціонального наповнювача в потрібних напрямках [7 - 9] і такі матеріали часто називають "інтелектуальними" [10, 11]. Одним із найперспективніших функціональних наповнювачів є магнетит (Fe_3O_4) завдяки його унікальним магніточутливим та електропровідним властивостям [12, 13]. Завдяки наявності унікальних специфічних взаємодій між магнетитом і вуглецем останніми роками великий інтерес викликали гібридні матеріали, які містять комплекси Fe_3O_4 -карбонатотрубки (КНТ) [14], Fe_3O_4 - графен [15], Fe_3O_4 - окис графену [16-21] для використання в

якості електрохімічних та біосенсорів [17], біомаркерів [18] як аноди в літій-іонних батареях [19], матеріали, які поглинають електромагнітне випромінювання [20, 21].

У цій роботі представлені результати дослідження впливу зовнішнього магнітного поля на тепло- та електропровідні властивості композитів на основі епоксидного полімеру та магнетиту.

Матеріали і методи дослідження

Для отримання зразків використали епоксидіановий олігомер (ЕДО) на основі бісфенолу А, з густиною $\rho = 1150 \text{ кг/м}^3$ при 293 К (торгова марка DER 321 від DOW Chemical). Як отверджувач для ЕДО був використаний Polyrox H354 (виробник UPPC (ФРН).

Вихідний епоксидний полімер (ЕП) отримували змішуванням ЕДО з Polyrox H354 у співвідношенні 100 : 52 вагових частин, відповідно.

В якості наповнювача був вибраний магнетит (Fe_3O_4) густиною 5200 кг/м^3 з електропровідністю $10^{-4} \div 10^{-2} \text{ S/m}$ та розміром дисперсних частинок $1 \div 5 \text{ мкм}$ (рис 1а) [22].

Наповнені композиції у вигляді круглих дисків діаметром 20 мм готували шляхом одночасного суміщення компонентів ЕП з розрахованою кількістю магнетиту. Формування композитів проводили суміщенням розрахованої кількості Fe_3O_4 з ЕДО при активному перемішуванні та наступною обробкою ультразвуком при частоті 44 МГц на протязі однієї години. Після додавання Polyrox H354 та перемішування зразки формували на тефлоновій плівці при температурі 293 К на протязі 8 годин під дією зовнішнього магнітного поля напруженістю $H = 5 \text{ A/m}$ з напрямом силових ліній, перпендикулярно до верхньої та нижньої поверхонь дископодібних зразків. Термічне дозрівання ЕП проводили на протязі 4-х годин при температурі 473 К.

Для проведення досліджень були сформовані зразки вихідного ЕП і наповнені епоксидні композити з масовим вмістом Fe_3O_4 0,5 % під дією магнітного поля та без нього.

Морфологію та розміри складових визначали методом трансмісійної оптичної мікроскопії (ТОМ) та рефлексійної оптичної мікроскопії (РОМ) за допомогою мікроскопа Carl Zeiss Primo Star при відносному збільшенні 1000.

Електропровідність дископодібних зразків вимірювалася на постійному струмі двохелектродною схемою при температурі $293 \pm 2 \text{ K}$ за допомогою тераомметра E6-13A.

Теплопровідність зразків визначали за допомогою модернізованого вимірювача теплопровідності ИТ-λ-400 при швидкості нагрівання 3 К/хв.

Результати та їх обговорення

З рис 1а видно, що дисперсні частинки Fe_3O_4 середнім розміром близько 5 μm статистично розподілені в просторі. Накладання зовнішнього магнітного поля до Fe_3O_4 приводить до виникнення неперервних каналів із наповнювача, розташованих паралельно напрямку ліній магнітних силових полів (рис. 1б).

Саме цей ефект був використаний при формуванні епоксидного композиту в присутності Fe_3O_4 під дією зовнішнього магнітного поля. Очікувалось, що наявність таких неперервних орієнтованих каналів з наповнювача в об'ємі

композита зумовить анізотропію його фізичних властивостей.

На рис. 2 приведені трансмісійні мікрофотографії зразків вихідного ЕП та композиту ЕП+0,5% Fe_3O_4 . Зі фотографій видно, що навіть вихідний ЕП має досить неоднорідну структуру, яка може бути результатом внутрішніх напруг внаслідок формування сітки хімічних зшивок у ЕП (рис. 2а). У наповненому композиті частинки Fe_3O_4 в основному локалізовані у місцях неоднорідності полімерної матриці (рис. 2б).

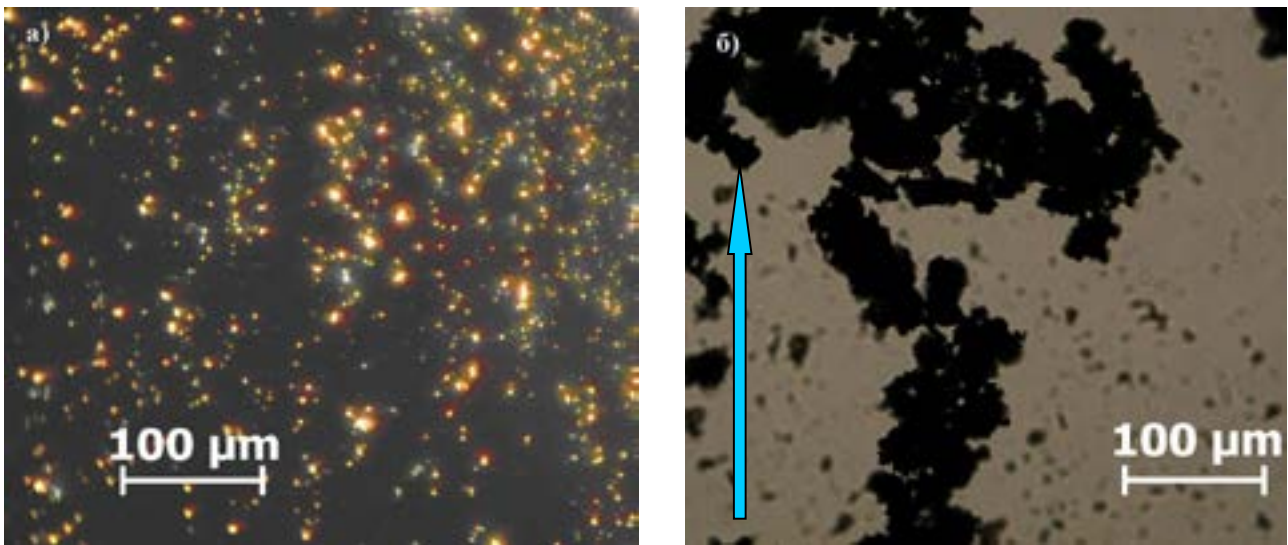


Рис. 1. Мікрофотографії дисперсних частинок Fe_3O_4 : а – рефлекційна спектроскопія дисперсних частинок Fe_3O_4 , б – трансмісійна спектроскопія частинок Fe_3O_4 , орієнтованих магнітним полем (стрілкою позначено напрям силових ліній магнітного поля)

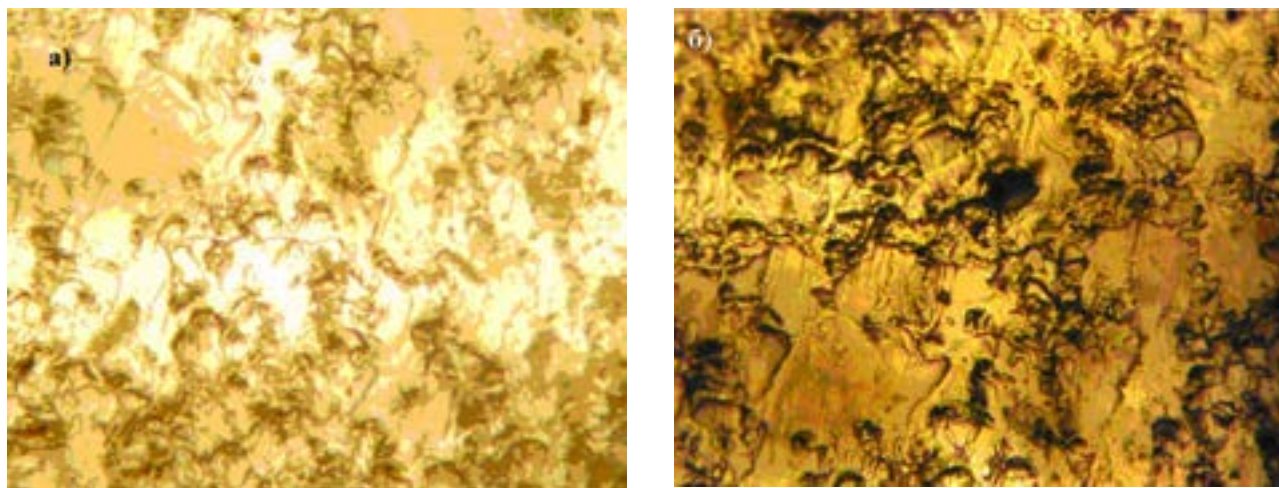


Рис. 2. Трансмісійні мікрофотографії зразків ЕП (а) та ЕП+0,5% Fe_3O_4 (б).

Це свідчить про те, що формування композиту протікає по механізму виникнення і подальшого росту полімерної сітки, що супроводжується «витісненням» частинок наповнювача на її периферію. Таким чином формується морфологія, що являє собою «захитий у полімерній сітці наповнювач». Отримання композиту ЕП+ Fe_3O_4 під дією зовнішнього магнітного поля приводить до формування неперервних каналів наповнювача у суцільній полімерній матриці (рис. 3а). Ці канали орієнтовані паралельно силовим лініям магнітного поля і саме вони мають визначати електро- та теплопровідні властивості композитів. Транспортні властивості такої морфології можна описати схемою

послідовного з'єднання електричних та/чи теплових опорів (рис. 3б).

Тобто

$$R_{\text{ит.}} = \frac{\sum_{i=1}^n (R_{\text{нап.}} + R_{\text{міжконт.}})}{h}, \quad (1)$$

де $R_{\text{ит.}}$ – питомий опір зразка, $R_{\text{нап.}}$ – опір наповнювача, $R_{\text{міжконт.}}$ – міжконтактний опір, n – кількість контактів, h – товщина зразка.

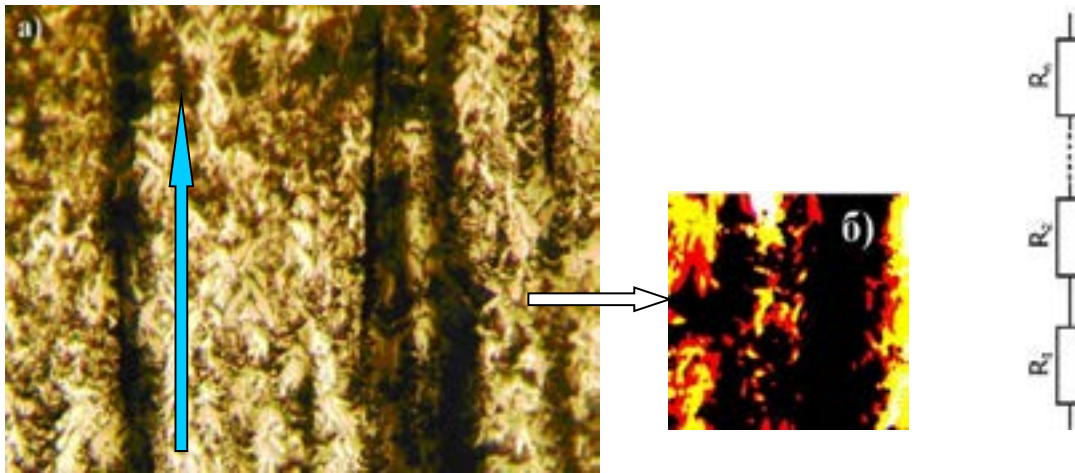


Рис. 3. Трансмiсійна мiкрофотографiя композиту, отриманого пiд дiєю магнiтного поля (а) (напрямок силових лiнiй магнiтного поля позначено синьою стрiлкою). Контрастований фрагмент мiкрофотографiї у збiльшеному масштабi (б). Еквiвалентна схема послiдовного з'єднання опорiв (в).

На рис. 4 приведенi електропровiднi властивостi та теплопровiднiсть дослiджених зразкiв. Слiд зазначити, що пiсля введення у композит 0,5

масових % Fe_3O_4 його питомий опiр незначно зменшується (рис. 4а).

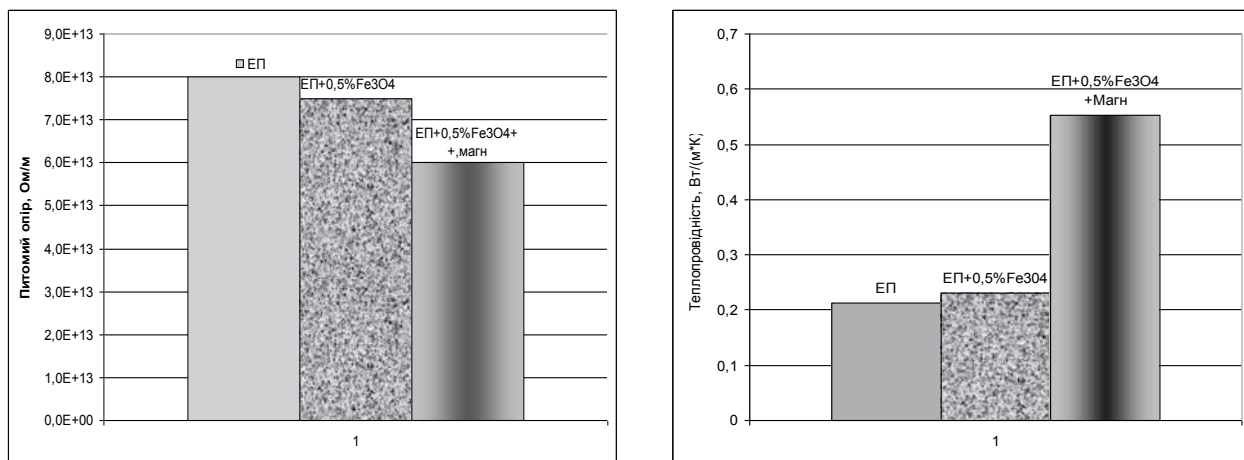


Рис. 4. Транспортнi властивостi дослiджених зразкiв: а – питомий опiр, б – теплопровiднiсть.

Це значить, що механізм електропровідності таких композитів визначає провідність полімерної матриці. У той же час, питомий опір композиту того ж брутто складу у напрямі вздовж орієнтації магнітним полем наповнювача значно нижчий, але за абсолютним значенням залишається досить високим (рис. 4б). Очевидно, що значний питомий опір у першу чергу визначає міжконтактний опір $R_{міжконт.}$ послідовно з'єднаних еквівалентних елементів (рис. 4б). В той же час теплопровідність композиту П+0,5% Fe_3O_4 незначно підвищується, але теплопровідність композиту того ж складу у напрямку орієнтації наповнювача магнітним полем значно вища (майже втричі).

Висновки

Формування композиту під дією зовнішнього магнітного поля приводить до утворення неперервних каналів із частинок Fe_3O_4 в суцільній матриці ЕП.

Незважаючи на високу електропровідність Fe_3O_4 , наявність неперервних каналів наповнювача не вносить суттєвого впливу на питомий опір композитів внаслідок високого міжконтактного опору між частинками Fe_3O_4 в цих каналах.

Теплопровідність у напрямку орієнтації частинок Fe_3O_4 , суттєво зростає.

References

- Jouni M., Boudenne A., Boiteux G., Massardier V., Garnier B., Serghei A. Electrical and thermal properties of polyethylene/silver nanoparticle composites. *Polymer Composites*. 2013;34 :778-786.
- Reddy B. ed. *Advances in Nanocomposites - Synthesis, Characterization and Industrial Applications*. under CC BY-NC-SA 3.0 license: InTech, 2011. ISBN 978-953-307-165-7.
- Tong X.C. Thermally Conductive Polymer Matrix Composites. *Advanced Materials for Thermal Management of Electronic Packaging*. Springer Series in Advanced Microelectronics. 2011;30:201-232.
- Mamunya Ye. P., Muzychenko Yu., Pissis P., Lebedev E.V, Shut M.I. Percolation phenomena in polymers contained dispersed iron. *Polym. Eng. Sci*. 2002;42:90-100.
- Mamunya Ye.P., Davydenko V.V., Pissis P., Lebedev E.V. Electrical and thermal conductivity of polymers filled with metal powders. *Europ. Polym. J*. 2002;38:1887-1897.
- Stojanovic N., Maithripala D., Berg J., Holtz M. Thermal conductivity in metallic nanostructures at high temperature: Electrons, phonons, and the Wiedemann-Franz law. *Phys. Rev. B*. 2010;82:075418.
- Yan H., Tang Y., Long W., Li Y. Enhanced thermal conductivity in polymer composites with aligned graphene nanosheets. *J Mater Sci*. 2014;49:5256-5264.
- Filipcsei G., Csetneki I., Szilagyi A., Zrinyi M. Magnetic field-responsive smart polymer composites. *Adv. Polym. Sci*. 2007;206:137-189.
- Medina-Esquivel R.A., Zambrano-Arjona M.A., Mendez-Gamboa J.A., Yanez-Limon J.M., Ordonez-Miranda J., Alvarado-Gil J.J. Thermal characterization of composites made up of magnetically aligned carbonyl iron particles in a polyester resin matrix. *Journal of Applied Physics*. 2012;111:054906.
- Varga Z., Filipcsei G., Zrinyi M. Smart composites with controlled anisotropy. *Polymer*. 2005;45:7779-7787.
- Kaleta J., Lewandowski D., Mech R., Zajac P. Smart magnetic composites. In book: *Metal, ceramic and polymeric composites for various uses*. Edited by J. Cuppoletti; Croatia : InTech, Rijeka, 2011. P.475 - 504.
- Li F., Wang Y., Wang T. Synthesis of Fe_3O_4 particle-chain microwires in applied magnetic field // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2007. – Vol. 180. – P. 1272–1276.
- Bagheli S., Khandan H., Fadafan R., Orimi L., Ghaemi M. Synthesis and experimental investigation of the electrical conductivity of water based magnetite nanofluids // *Powder Technology*. – 2015. – Vol. 18. – P. 122–126.
- Hou C., Li T., Zhao T., Liu H., Liu L., Zhang W. Electromagnetic wave absorbing properties of multi-wall carbon nanotube/ Fe_3O_4 hybrid materials // *New Carbon Materials*.–2013. – Vol. 28(3). – P. 184 – 190.
- Mohammad M., Sadeghinezhad E., Akhiani R.A., S.T.Latibari and at. Heat transfer and entropy generation analysis of hybrid graphene/ Fe_3O_4 ferro-nanofluid flow under the influence of a magnetic field // *Powder Technology*. – 2016. – Vol. 8. – P. 18–29.
- Thua T. V., Sandhua A. Chemical synthesis of Fe_3O_4 – graphene oxide nanohybrids as building blocks for magnetic and conductive membranes // *Materials Science and Engineering B*. – 2014. – Vol. 189. – P. 13 – 20.
- Teymourian H., Salimi A., Khezrian S. Fe_3O_4 magnetic nanoparticles/reduced graphene oxide nanosheets as a novel electrochemical and bioelectrochemical sensing platform // *Biosensors and Bioelectronics*. – 2013. – Vol. 49. – P. 1 – 8.
- Sharafeldin M., Bishop G. W., Bhakta S., Suib L., Rusling J. F. Fe_3O_4 Nanoparticles on Graphene Oxide Sheets for Isolation and Ultrasensitive Amperometric Detection of Cancer Biomarker Proteins // *Biosensors and Bioelectronics*. – 2017. – Vol. 26. – P. 8 - 14.
- Mo Y.-F., Zhang H.-T., Guo Y.-N. Fe_3O_4 nanoparticles dispersed graphene nanosheets for high performance lithium-ion battery anode // *Materials Letters*. – 2017. – Vol. 205. – P. 118–121.
- Yang Y., Zhao Y., Sun Sh., Zhang X. et all Self-assembled three-dimensional graphene/ Fe_3O_4 hydrogel for efficient pollutant adsorption and electromagnetic wave absorption // *Materials Research Bulletin*. – 2016. – Vol. 12. – P. 100-109.

21. Hou C., Li T., Zhao T., Liu H., Liu L., Zhang W. Electromagnetic wave absorbing properties of multi-wall carbon nanotube/Fe₃O₄ hybrid materials // New Carbon Materials.–2013. – Vol. 28(3). – P. 184 – 190.

22. Железняк магнитный // Энциклопедический словарь Брокгауза и Ефрона : в 86 т. (82 т. и 4 доп.). — СПб., 1890—1907.