

Thermal and electrophysical properties of polymer composites based on silver and nickel alloys

V.E. Duginov¹ (ORCID ID 0000-0002-1216-3363), V.B. Dolgoshey¹ (ORCID ID 0000-0002-0147-3534), V.V. Korskanov² (ORCID ID 0000-0001-8204-5728)

¹ - Kyiv National University of Construction and Architecture, Povitroflotsky Avenue, 31, Kyiv, 03037, Ukraine
Tel.: +380635191864, +380679664274
E-mail: duginov@bigmir.net, vdolgoshey@mail.ru

² - Institute of Macromolecular Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine, Kharkiv highway 48, 02160, Kyiv, Ukraine
Tel.: +380632422390
E-mail: korskanov_valera@i.ua

Article info: received 28.09.2018, revised 01.10.2018, accepted 02.10.2018

Duginov, V.E., Dolgoshey, V.B., Korskanov, V.V. (2018) Thermal and electrophysical properties of polymer composites based on silver and nickel alloys 3(40), doi: 10.26909/csl.3.2017.4

It was obtained samples of epoxy polymer (EP) and composites based on EP and magnetosensitive silver and nickel alloy, which were formed under the action of an external magnetic field and without it and subsequent thermal cross-linking of the samples. It has been found that in composites formed under normal conditions in the absence of an external magnetic field, the particles of the filler are discretely distributed in the polymer matrix. The formation of a composite under the action of an external magnetic field leads to the formation of continuous channels from the particles of the alloy Ag/Ni in the continuous matrix EP. It has been established that discrete alloy particles do not significantly contribute to the resistivity and thermal conductivity of composites due to high intercontact electric and thermal resistance. This leads to the fact that the resistivity remains quite significant, and the coefficient of thermal conductivity is rather small for both pure of epoxy polymer and for a composite with a concentration of Ag/Ni filler up to 5 %. When the Ag/Ni concentration increases above 5 %, the particles of the ferromagnetic filler begin to contact each other. Subsequent application of the magnetic field leads to the formation of continuous conducting channels of the ferromagnetic particles of filler oriented along the lines of the magnetic field. The presence of continuous channels from the particles of the alloy Ag/Ni causes a significant decrease in the specific resistance and the growth of the thermal conductivity of the composites in the direction of orientation. There are grounds to consider the received materials as the modern composites with controlled anisotropy of electro- and thermal conductivity with the help of an external magnetic field.

Key words: epoxy polymer, alloy of silver and nickel, specific electric resistance, thermal conductivity.

Тепло- та електрофізичні властивості полімерних композитів на основі сплавів срібла та нікелю

В.Є. Дугінов¹, В.Б. Долгошей¹, В.В. Корсканов²

¹ - Київський національний університет архітектури і будівництва, Київ, Україна

² - Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, Київ, Україна

Отримані зразки епоксидного полімеру (ЕП) та композити на основі ЕП і магніточутливого сплаву срібла та нікелю, які були сформовані під дією зовнішнього магнітного поля і без нього. Виявлено, що у композитах, сформованих за нормальних умов, частинки наповнювача дискретно розподілені у полімерній матриці. Формування композиту під дією зовнішнього магнітного поля приводить до утворення неперервних каналів з частинок сплаву Ag/Ni в суцільній матриці ЕП. Встановлено, що дискретні частинки сплаву не вносять істотного внеску в питомий опір та теплопровідність композитів внаслідок високого міжконтактного електричного та теплового опору. У випад-

ку орієнтації зовнішнім магнітним полем наявність неперервних каналів з частинок сплаву Ag/Ni обумовлює значне зменшення питомого опору та зростання теплопровідності композитів в напрямку орієнтації. Є підстави вважати отримані матеріали новітніми композитами з контрольованою анізотропією електро- та теплопровідності.

Вступ

Для отримання полімерних композиційних матеріалів (ПКМ) з бажаними термічними, механічними та електричними властивостями зазвичай використовують їх модифікацію функціональними наповнювачами. При цьому кінцеві властивості композитів залежать не від власних властивостей використаних наповнювачів, а, головним чином, визначаються морфологією, яка, в свою чергу, залежить від способу формування ПКМ, рівня диспергації та орієнтації наповнювача в об'ємі матеріалу. Одним із найдієвіших способів для надання ПКМ бажаних властивостей є створення їх штучної анізотропії шляхом орієнтації наповнювачів зовнішніми силовими полями (гравітаційними, електричними, магнітними, тощо). Таким чином формуються матеріали із заданою контрольованою анізотропією у певному напрямку («smart» або «розумні» композити) [1]. Властивості таких ПКМ будуть визначатися не тільки поверхневою енергією наповнювачів, розмірами та формою їх частинок, а й напруженістю прикладених під час їх формування силових полів [2-4].

Одним із найефективніших наповнювачів для отримання анізотропних ПНК є сплав срібла та нікелю (Ag/Ni – сплав). При цьому наявність срібла у наповнювачі забезпечує високу електропровідність, а феромагнітного нікелю – можливість орієнтації зовнішнім магнітним полем. Саме визначило зростаючий інтерес дослідників до синтезу та отримання Ag/Ni – наночастинок [5-7]. На практиці у електротехніці сплави Ag/Ni на макrorівні широко використовуються як контакти герконів та деяких типів електромагнітних реле.

У цій роботі запропоновано метод отримання ПНК на основі епоксидного полімеру (ЕП) і сплаву Ag/Ni під дією зовнішнього магнітного поля та без нього. При цьому неперервна матриця ЕП забезпечує хімічну стійкість та значну адгезію до підкладки, а сплав Ag/Ni – феромагнітні властивості та високу електро- і теплопровідність композитів. Наявність сітки хімічних зв'язків ЕП дозволяє фіксувати орієнтовані частинки наповнювача. Основна мета роботи – вивчити вплив орієнтації феромагнітного наповнювача на транспортні властивості наповнених композитів.

Матеріали та методи дослідження

Для формування полімерної матриці було вибрано епоксидну смолу Epoxy Resin LE-828. Як прави-

ло, для приготування якісних нанокompозитів слід зменшити в'язкість початкової суміші до величини, достатньої для рівномірного диспергування в ній наповнювача [8]. З цієї метою нами був використаний активний розріджувач Epoxy Diluent EGE CAS та отримано концентраційні залежності в'язкості при температурі 298 К за допомогою реометра Reotest-2 (рис.1). Отвердження ЕП було проведено за допомогою отверджувача Ancamin 2752.



Рис. 1. Концентраційна залежність суміші Epoxy Resin LE-828/Diluent EGE CAS при температурі 298 К

У якості функціонального феромагнітного наповнювача використано сплав срібла та нікелю Ag/Ni марки ТУ 48-1-309-86 зі співвідношенням складових 70/30. При цьому висока власна електрична провідність срібла має забезпечувати високі електричні властивості композиту, а наявність у складі нікелю – можливість орієнтації зовнішнім магнітним полем. Середній розмір частинок Ag/Ni за даними оптичної мікроскопії складав 12 мкм (рис. 3).

Композити для досліджень отримували наступними послідовними стадіями:

1. Зниження в'язкості епоксидної смоли LE-828 до 3500 мПа·с шляхом додавання 5 масових відсотків розріджувача Diluent EGE CAS (рис. 1).
2. Додавання 5 масових відсотків Ag/Ni та перемішування магнітною мішалкою при низьких обертах (10 обертів на хвилину).
3. Додавання 10 масових відсотків отверджувача (у перерахунку на LE-828) та механічне перемішування.
4. Перемішування механічною мішалкою до отримання суміші рівномірним розподілом наповнювача.
5. Виливання реакційної суміші у форми.

6. Формування зразків для подальшого дослідження (за нормальних умов при температурі 298 К на протязі 24 годин, інших – під дією зовнішнього магнітного поля).

7. Термічне дозрівання зразків у вакуумній шафі при температурі 493 К на протязі 4-х годин.

Зразки вихідного ЕП отримували послідовно за пунктами 1, 3, 5, 6 та 7.

Таким чином було сформовано дископодібні зразки для досліджень діаметром 15 мм і товщиною 1,5 мм (рис. 2).

Морфологію зразків вивчали за допомогою рефлексійного оптичного мікроскопу (РОМ) Unicorn NJF 120A при оптичному збільшенні 400 з роздільною здатністю 1 мкм, та похибкою вимірювань 0,01 %. Питомий опір на постійному струмі визначали за двохелектродної схемою при кімнатній температурі [9]. Теплопровідність визначали за допомогою калориметричного модуля для дослідження теплофізичних властивостей композиційних матеріалів [10].

Результати та їх обговорення

За відсутності зовнішнього магнітного поля ізольовані частинки Ag/Ni рівномірно розподілені в неперервній епоксидній матриці ЕП (рис. 3а). При цьому спостерігається помірне зменшення електричної провідності (рис. 4а) та зростання теплопровідності (рис. 4б) композитів відносно вихідного ЕП. Незначні зміни цих властивостей зумовлені високим міжконтактним електричним та тепловим опором між ЕП та дискретними частинками Ag/Ni.

При накладанні магнітного поля частинки феромагнітного наповнювача утворюють неперервні ка-

нали, орієнтовані вздовж силових ліній магнітного поля (рис. 3б).

Наявність таких неперервних каналів приводить до різкого збільшення електропровідності (у шість разів) та зростання теплопровідності (більш ніж удвічі) орієнтованих композитів по відношенню до вихідних.

Висновки

Виявлено, що у композитах, сформованих за нормальних умов, частинки наповнювача дискретно розподілені у полімерній матриці. Формування композиту під дією зовнішнього магнітного поля приводить до утворення неперервних каналів з частинок сплаву Ag/Ni в суцільній матриці ЕП. Встановлено, що дискретні частинки сплаву не вносять істотного внеску в питомий опір та теплопровідність композитів внаслідок високого міжконтактного електричного та теплового опором. У випадку орієнтації зовнішнім магнітним полем наявність неперервних каналів з частинок сплаву Ag/Ni обумовлює значне зменшення питомого опором та зростання теплопровідності композитів в напрямку орієнтації. Таким чином показано, що орієнтація феромагнітного наповнювача зовнішнім силовим полем відкриває нові можливості для створення матеріалів з регульованими властивостями.

References

1. Varga, Z., Filipcsei, G., Zrinyi, M. Smart composites with controlled anisotropy // Polymer. – 2005. – Vol. 45. – P. 7779 - 7787.
2. Takrori, F. M., Ayyad, A. Surface energy of metal alloy nanoparticles // Applied Surface Science. – 2017. – Vol. 401. – P. 65-68.

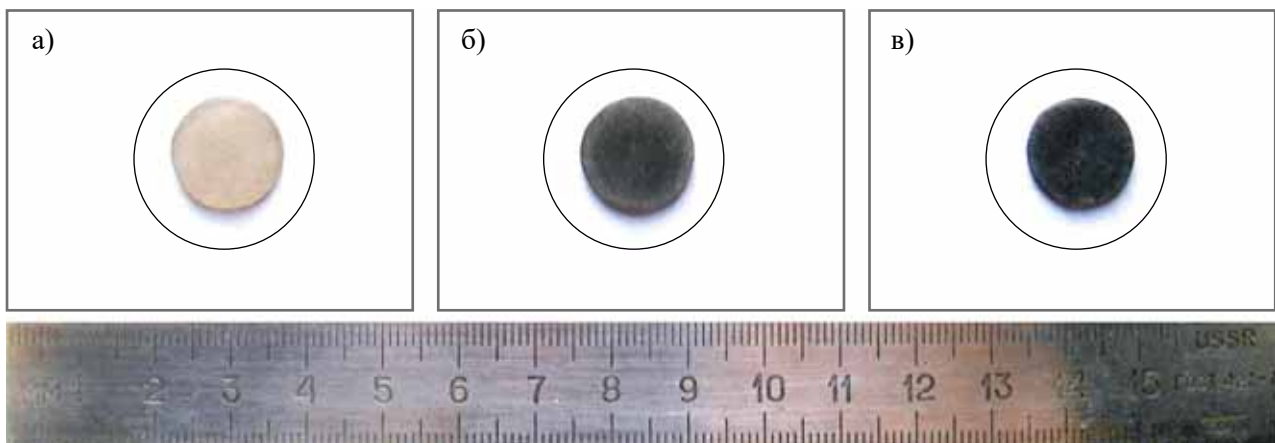


Рис. 2. Зразки для досліджень: а – вихідний ЕП, б – зразок ЕП+5 % Ag/Ni, отриманий під дією зовнішнього магнітного поля, в – зразок ЕП+5 % Ag/Ni, отриманий за нормальних умов

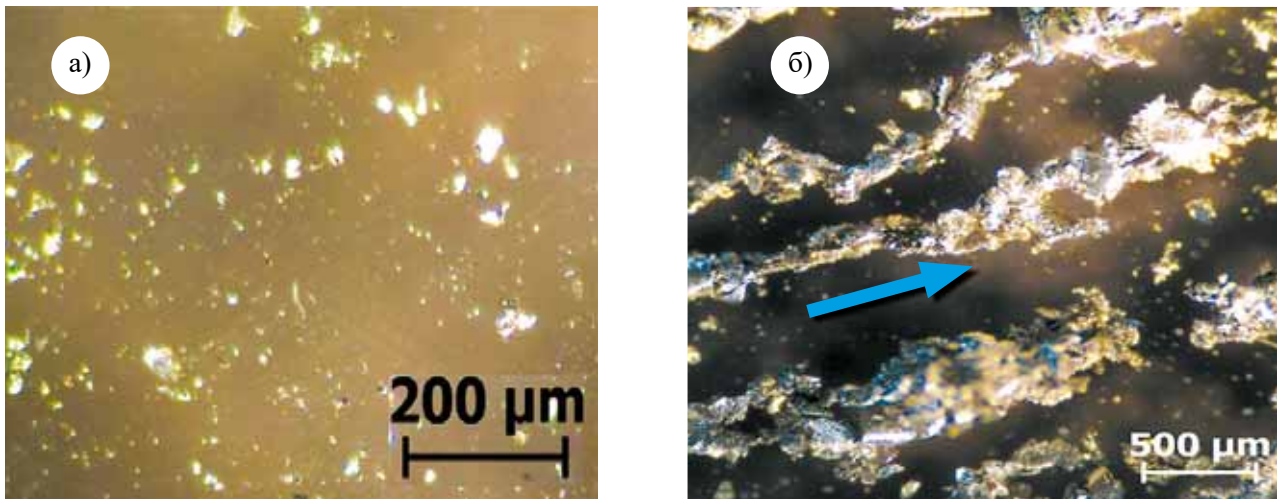


Рис. 3. Мікрофотографії POM композитів ЕП+Ag/Ni, сформованих за відсутності зовнішнього магнітного поля (а) та отверджених під дією зовнішнього поля (б). Синьою стрілкою позначено напрям силових ліній магнітного поля

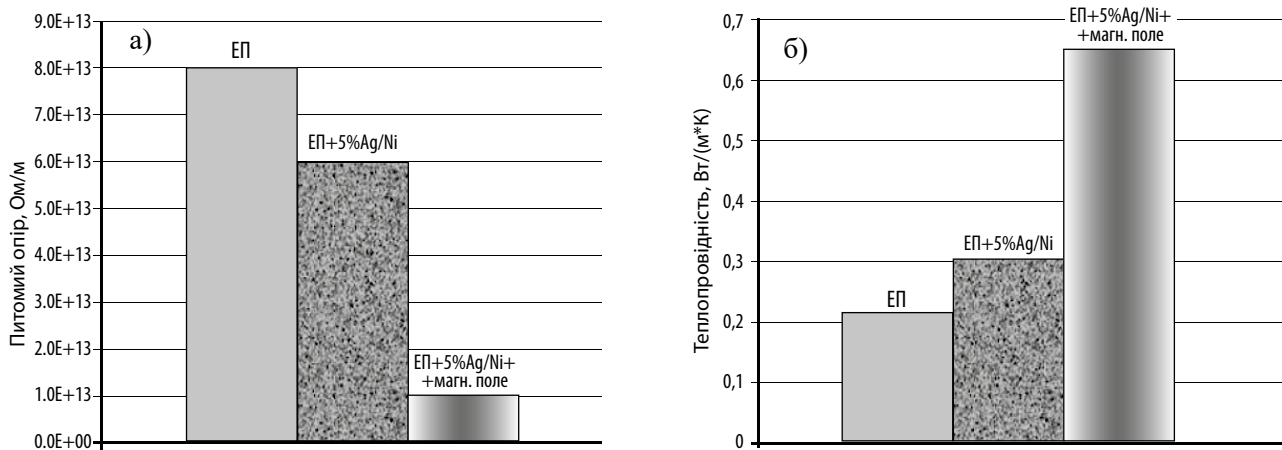


Рис. 4. Властивості досліджених зразків: а – питомий електричний опір, б – теплопровідність

3. *Jabbarreh, M.A.* Size, shape and temperature dependent surface energy of binary alloy nanoparticles // *Applied Surface Science*. – 2017. – Vol. 426. – P. 1094-1099.

4. *Srivastava, C., Chithra, S., Malviya, R.D., Sinha, S.K., Chattopadhyay, K.* Size dependent microstructure for Ag–Ni nanoparticles // *Acta Materialia*. – 2011. – Vol. 59, № 16. – P. 6501-6509.

5. *Yan, Sh., Sun, D., Tan, Ya., Xing, X. et. al.* Synthesis and formation mechanism of Ag–Ni alloy nanoparticles at room temperature // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 2016. – Vol. 98. – P. 107-114.

6. *Lee, Ch.Ch., Cheng, Ya-Yi., Chang, H. Yu., Chen, D.H.* Synthesis and electromagnetic wave absorption property of Ni–Ag alloy nanoparticles // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2009. – Vol. 480. – P. 674 - 680.

7. *Santhi, K., Karthick, S.N., Kim, H.J. and at.* Microstructure analysis of the ferromagnetic Ag–Ni system synthesized by pulsed electrodeposition // *Applied Surface Science*. – 2012. – Vol. 258. – № 7. – P. 3126 - 3132.

8. *Ли, X., Невилл, К.* Справочное руководство по эпоксидным смолам. Пер. англ. Под ред. Н.В. Александрова. – М.: Энергия. – 1973. – 416 с.

9. *Корсканов, В.В., Мамуня, С.П., Карпова, І.Л. та ін.* Тепло- та електропровідність нанонаповненого эпоксидного полімеру // *Полім. журнал*. – 2011. – Том 33, № 2. – С.107 – 110.

10. *Корсканов, В.В., Карпова, І.Л., Рухайло, М.В. та ін.* Калориметрический модуль для исследования теплофизических свойств композиционных материалов // *Керамика: наука и жизнь*. – 2016. – Т.32, № 3. – С. 5 - 15.