

УДК 678.01 : 539.2: 537.63

СТРУКТУРА І ТЕРМОМЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ СИСТЕМ НА ОСНОВІ ЕПОКСИДНОГО ПОЛІМЕРУ, ОКСИДІВ МЕТАЛІВ ТА ПОЛІАНІЛІНУ

В. Л. ДЕМЧЕНКО, В. О. ВІЛЕНСЬКИЙ, В. І. ШТОМПЕЛЬ

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, Київ

Досліджено структуру і термомеханічні властивості систем на основі епоксидного полімеру, оксидів металів та поліаніліну. Встановлено, що оксид заліза у суміші з поліаніліном починає проявляти свою кристалічну структуру у композиті на досить низькому концентраційному рівні (1,0 vol.%) на відміну від оксиду алюмінію, який не проявляє її навіть за високого його вмісту. Дослідження показали істотну залежність мікрогетерогенної структури композитів від типу атомів металу в оксидах. Методом термомеханічного аналізу показано, що композити на основі епоксидного полімеру і сумішей поліаніліну та одного з оксидів металів Al_2O_3 або Fe_2O_3 характеризуються здатністю до аномального розширення ($\alpha_l = 25\%$).

Ключові слова: *епоксидний полімер, оксид металу, поліанілін, структура, термомеханічні властивості.*

Полімерні композити здатні задовольняти більшість вимог до матеріалів з необхідними функціональними властивостями [1]. Епоксидні полімери (ЕП) завдяки високій адгезії до різних матеріалів є основою для створення перспективних полімерних матеріалів, зокрема композитів на їх основі, у зв'язку з чим закономірності їх формування є об'єктом всебічного вивчення [2–4]. Наповнення ЕП (на стадії їх твердіння), зокрема оксидами металів, суттєво змінює теплофізичні, термомеханічні, діелектричні, електрофізичні, магнетні та інші властивості, що дає змогу отримувати полімерні матеріали з певними технологічними та експлуатаційними характеристиками [5].

Для створення полімерних композитів на основі ЕП залучали поліанілін (ПАН) та один з оксидів металів Al_2O_3 або Fe_2O_3 . Оскільки ПАН споріднений до полімерної матриці, то для збільшення кількості NH-груп у системі як наповнювачі вибирали полярний полімер–ферромагнетик (ПАН, Fe_2O_3) або полярний полімер–діамагнетик (ПАН, Al_2O_3).

Мета роботи – вивчити структуру та термомеханічні властивості композитів на основі епоксидного полімеру і наповнювачів (ПАН, Fe_2O_3) або (ПАН, Al_2O_3).

Матеріал та методика досліджень. Досліджували композити, отримані на основі епоксидної смоли (ЕС) ЕД-20 (ГОСТ 10577-84, виробник Росія), затвердіння якої виконували за допомогою триетилентетраміна (ТЕТА) (виробник завод “РІАП”, Україна), змішуючи їх в стехіометричному співвідношенні.

Як наповнювачі використовували тонкодисперсні порошки оксидів металів (розмір частинок порошку ~ 200 nm) – Fe_2O_3 (ТУ 6-09-1418-78), Al_2O_3 (ТУ 6-09-426-75) та ПАН (~ 1 μ m). Використаний ПАН був синтезований в Інституті хімії високомолекулярних сполук НАН України за методикою, описаною в праці [6]. Для синтезу використовували бідистильовану воду, анілін, перегнаний за залишкового тиску 1,33 kPa і температури 323 K та перекристалізований $(NH_4)_2S_2O_8$ як

окисник. До водного розчину, що містив 0,3 mol HCl, 0,1 mol H₂SO₄ та 0,1 mol аніліну, додавали водний розчин 0,1 mol (NH₄)₂S₂O₈ і суміш витримували при 273 К впродовж 24 h. Перед суміщенням ПАН з ЕС його частинки змочували в ацетоні й подрібнювали у ступці, після чого сушили у вакуумі впродовж 24 h за $T = 333$ К. Електропровідність σ вихідного ПАН становить 10³ См/см, відносна молекулярна маса 15000. Концентрація наповнювачів у композитах змінювалася в широкому інтервалі (0,2...19,0 vol.%).

Для однорідного розподілу порошків наповнювача в полімерній матриці перед введенням в об'єм ЕП їх поверхню обробляли 1%-им розчином ЕС в ацетоні, а потім додавали до суміші компонентів ЕС і ТЕТА, механічно перемішуючи. Потім цю суміш піддавали вакуумуванню за тиску $P = 9,8 \cdot 10^4$ Па. Затвердіння зразків тривало 10 h за температури $T = 293 \pm 2$ К. Загалом одержали дві серії зразків на основі ЕП та суміші ПАН і одного із оксидів металів, взятих в однаковому об'ємному співвідношенні ЕП+(ПАН, Al₂O₃) та ЕП+(ПАН, Fe₂O₃).

Особливості упорядкованості фрагментів макроланцюгів за трансляції їх у об'ємі досліджували методом ширококутового розсіювання рентгенівських променів з використанням дифрактометра ДРОН-4-07, рентгенооптична схема якого виконана за методом Дебая–Шерера (проходження первинного пучка рентгенівських променів через досліджуваний зразок полімеру).

Мікрогетерогенну структуру композитів досліджували методом малокутового розсіювання рентгенівських променів за допомогою камери КРМ-1 із щільним коліматором, виконаним за методом Краткі. Геометричні параметри камери задовольняли умови нескінченної висоти первинного пучка випромінювання. Експериментальні профілі інтенсивності нормували за фактором послаблення первинного пучка випромінювання зразками композитів, а також за їх розсіювальним об'ємом. Досліджували в CuK _{α} -випромінюванні, монохроматизованому Ni-фільтром за $T = 293 \pm 1$ К.

Термомеханічні дослідження полімерних композитів виконували за допомогою установки, конструкція та характеристика якої описана в праці [7]. Зразки композитів вивчали за одновісного сталого навантаження ($\sigma = 2,56$ МПа). Лінійний нагрів зразків виконували зі швидкістю $2 \pm 0,1$ К. Результати досліджень отримували у вигляді графіків залежності $\epsilon = f(T)$, де ϵ – відносне видовження зразків за одночасної дії на полімери силового і температурного полів. Досліджували в температурному інтервалі від 293 до 600 К.

Результати досліджень та їх обговорення. Із аналізу ширококутових рентгенівських дифрактограм досліджуваних композитів випливає, що вихідний епоксидний полімер (рис. 1а, крива 1) має аморфну структуру. Зокрема, поява двох дифракційних максимумів дифузного типу на дифрактограмі вихідного ЕП свідчить про існування близького упорядкування у просторі як фрагментів міжвузлових молекулярних ланок ЕД-20 (інтенсивніший максимум за $2\theta_{\max} \approx 17,7^\circ$), так і ТЕТА (менш інтенсивний максимум за $2\theta_{\max} \approx 4,9^\circ$). Композити зі сумішшю ПАН і Al₂O₃ (рис. 1а, криві 1–7) характеризуються також аморфною структурою, тоді як структура композитів із ПАН і Fe₂O₃ (рис. 1б) – аморфно-кристалічна. Вже на дифрактограмі композита ЕП+1,0% (ПАН, Fe₂O₃) (рис. 1б, крива 3) спостерігають рефлекси в області кутів $2\theta = 23,7^\circ, 32,8^\circ$ і $35,4^\circ$, які вказують на існування кристалітів у об'ємі наповнювача (тонкодисперсних частинок Fe₂O₃).

Окремі дослідження структури композитів на основі ЕП і ПАН, у яких концентрація ПАН змінювалася від 0,2 до 19,0 vol.%, методами широко- і малокутової рентгенографії показали, що ці системи є аморфними і структурно гомогенними.

У зв'язку з виявленими відмінностями впливу наповнювачів сумішей ПАН і одного з оксидів металів Al₂O₃ або Fe₂O₃ на тонку структуру композитів на основі ЕП необхідно дослідити також її мікрогетерогенність.

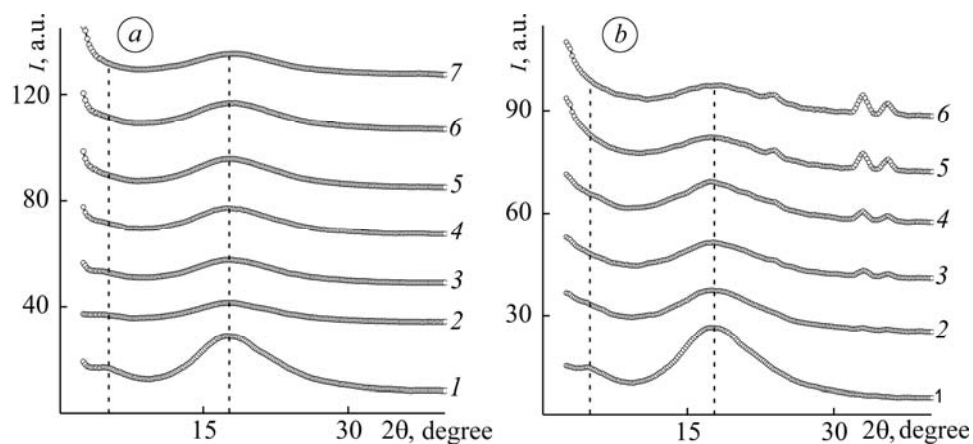


Рис. 1. Ширококутові рентгенівські дифрактограми зразків ЕП (I) та композитів на його основі зі сумішами ПАН і Al_2O_3 (a) та ПАН і Fe_2O_3 (b), вміст яких 0,2 (2); 1,0 (3); 3,0 (4); 5,0 (5); 9,0 (6) і 19,0 vol.% (7).

Fig. 1. Wide-angle X-ray diffraction samples of epoxy polymer (EP) (I) and composites on its base with mixtures of polyaniline (PAN) and Al_2O_3 (a) and PAN and Fe_2O_3 (b) which content is 0.2 (2); 1.0 (3); 3.0 (4); 5.0 (5); 9.0 (6) and 19.0 vol.% (7).

Із аналізу профілів інтенсивності малокутового розсіювання рентгенівських променів зразками ЕП та композитами на його основі зі сумішшю ПАН і Al_2O_3 , поданих як у вигляді залежності $\tilde{I}(q)$ (рис. 2a), так і $s^3\tilde{I}(s)$ ($\tilde{I}(s)$ – інтенсивність розсіювання без внесення колімаційної поправки, при цьому $s = \lambda^{-1}2\sin\theta$, а $q = 2\pi s$, де s і q – пряме і наведене значення одиничного вектора в просторі зворотної ґратки), згідно з працями Руланда [8, 9], впливає, що вихідний ЕП є структурно однорідним (гомогенним), тоді як композити на його основі і суміші (ПАН, Al_2O_3) характеризуються гетерогенністю структури. Це означає, що контраст електронної густини $\Delta\rho \approx 0$ в об'ємі ЕП, тоді як у композитах $\Delta\rho \neq 0$ і зростає пропорційно збільшенню концентрації в них ПАН і Al_2O_3 ($\Delta\rho = \rho - \langle\rho\rangle$, де ρ , $\langle\rho\rangle$ – локальне і середнє значення електронної густини в об'ємі псевдодвофазної системи).

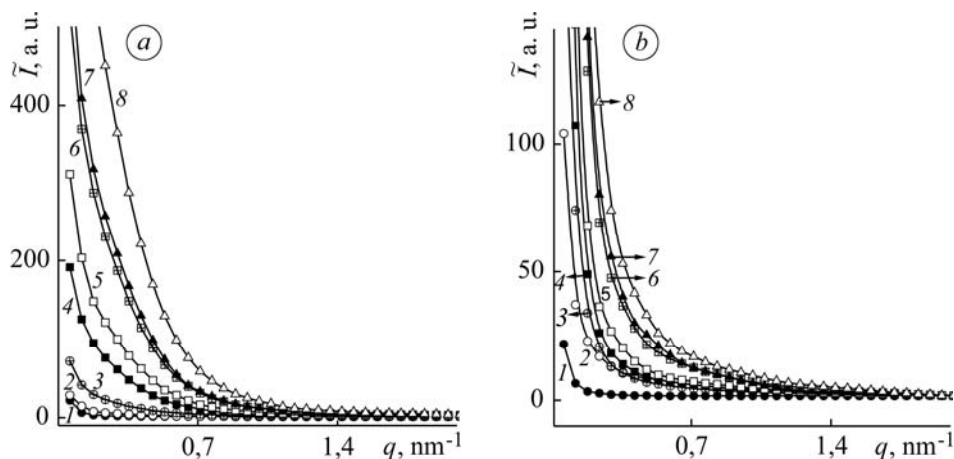


Рис. 2. Профілі інтенсивності малокутового розсіювання рентгенівських променів зразками композитів на основі ЕП (I) та сумішею ПАН і Al_2O_3 (a) та ПАН і Fe_2O_3 (b) концентрацій 0,2 (2); 0,5 (3); 1,0 (4); 3,0 (5); 5,0 (6); 9,0 (7) і 19,0 vol.% (8).

Fig. 2. Profiles of the intensity of small-angle X-ray scattering patterns of composites based on EP (I) and mixture of PAN and Al_2O_3 (a) and PAN and Fe_2O_3 (b) with concentration 0.2 (2); 0.5 (3); 1.0 (4); 3.0 (5); 5.0 (6); 9.0 (7) and 19.0 vol.% (8).

Разом з тим за поступового збільшення вмісту (від 0,2 до 19,0 vol.%) суміші ПАН і Al_2O_3 в об'ємі композитів утворюються мікробласті гетерогенності, які стохастично розміщені у просторі. На це вказує послідовне зростання інтенсивності розсіювання в інтервалі значень q від 0,2 до $1,0 \text{ nm}^{-1}$ зі збільшенням вмісту наповнювача в об'ємі полімеру сітчастої будови та відсутність інтерференційного максимуму на профілях інтенсивності (рис. 2а, криві 2–8).

Оцінювали відносний рівень гетерогенності структури досліджуваних композитів, порівнюючи їх інваріант Порода Q [10] за рівнянням

$$Q = \int_0^{\infty} I(q)q^2 dq,$$

який незалежний (інваріантний) відносно форми мікробластей гетерогенності та безпосередньо пов'язаний із середньоквадратичним значенням флуктуації електронної густини ($\langle \Delta\rho^2 \rangle$) в об'ємі двофазної системи:

$$Q = 2\pi^2 I_e V \langle \Delta\rho^2 \rangle,$$

де I_e – інтенсивність розсіювання рентгенівських променів одиничним електроном; V – розсіювальний об'єм; $\langle \Delta\rho^2 \rangle = \varphi_1\varphi_2(\rho_1 - \rho_2)^2$; φ_1 , φ_2 і ρ_1 , ρ_2 – об'ємна частка і електронна густина фаз ($\varphi_1 + \varphi_2 = 1$).

З концентраційної залежності інваріанта Q (рис. 3а, крива 1) видно, що відносний рівень гетерогенності структури зростає з незначним відхиленням від лінійності зі збільшенням концентрації суміші (ПАН, Al_2O_3) в об'ємі сітчастого полімеру.

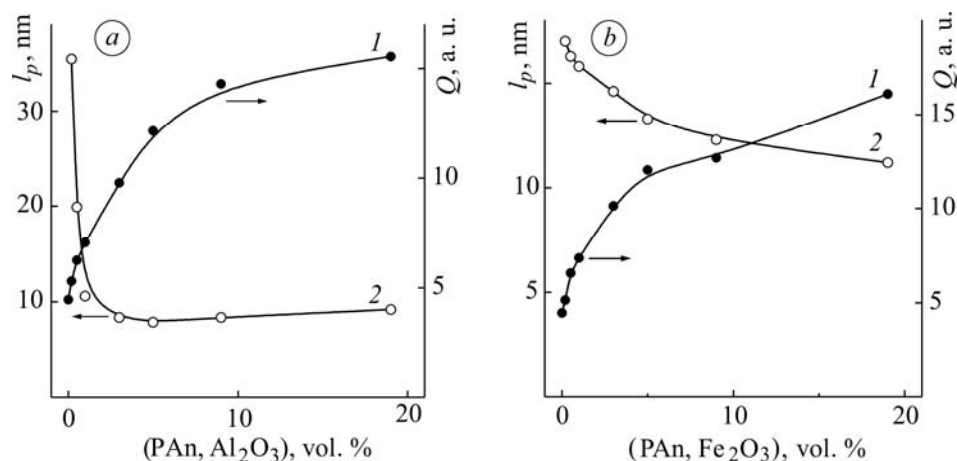


Рис. 3. Графічна залежність інваріанта Порода Q (1) та діапазону гетерогенності l_p (2) від концентрації сумішей ПАН і Al_2O_3 (а) та ПАН і Fe_2O_3 (б) в композитах.

Fig. 3. Graphical dependence of Porod invariant Q (1) and the range of heterogeneity l_p (2) on the concentration of the mixtures of PAn and Al_2O_3 (a) and PAn and Fe_2O_3 (b) in the composites.

Для повнішої характеристики мікрогетерогенної структури композитів оцінили, згідно з працею [11], ефективний розмір мікробластей гетерогенності – діапазон гетерогенності l_p . Цей структурний параметр безпосередньо пов'язаний зі середнім діаметром (за проведення нескінченної кількості ліній через центр ваги мікробластей) різних за локальною електронною густиною мікробластей гетерогенності ($\langle l_1 \rangle$, $\langle l_2 \rangle$) у двофазній системі: $l_p = \varphi_2 \langle l_1 \rangle = \varphi_1 \langle l_2 \rangle$.

Із наведеного графіка залежності l_p від концентрації суміші (ПАН, Al_2O_3) в композитах (рис. 3а, крива 2) видно, що зі зростанням її вмісту від 0,2 до 3,0 vol.% ефективний розмір мікробластей гетерогенності різко зменшується, тоді як за

подальшого збільшення концентрації ПАН і Al_2O_3 до 5,0...19,0 vol.% l_p залишається незмінним і становить ~ 8 nm.

Характерно, що аналогічні процеси структуроутворення протікають і в композитах, отриманих на основі ЕП і суміші (ПАН, Fe_2O_3). Із наведених на рис. 2b профілів інтенсивності малокутового розсіювання рентгенівських променів композитами цього типу бачимо, що послідовно зростає інтенсивність розсіювання в інтервалі значень q від 0,2 до 1,2 nm^{-1} за поступового збільшення концентрації суміші (ПАН, Fe_2O_3) в об'ємі полімерної матриці.

Концентраційна залежність ефективного розміру мікрообластей гетерогенності l_p композитів на основі ЕП і суміші (ПАН, Fe_2O_3) подібна до залежності композитів на основі ЕП і (ПАН, Al_2O_3), при цьому незмінна величина l_p у композитах ЕП і суміші (ПАН, Fe_2O_3) є дещо більша (~ 11 nm), ніж у композитах зі сумішшю (ПАН, Al_2O_3) (рис. 3a, b, криві 2). Це вказує на залежність структуроутворення в композитах із оксидами металів однакової валентності від типу атомів металу. Водночас концентраційна залежність рівня гетерогенності структури (інваріанта Порода Q) композитів із ПАН і Fe_2O_3 має складний нелінійний характер (рис. 3b, крива 1).

У зв'язку з виявленими відмінностями впливу типу наповнювача на структуру композитів на основі ЕП необхідно також дослідити їх термомеханічні властивості.

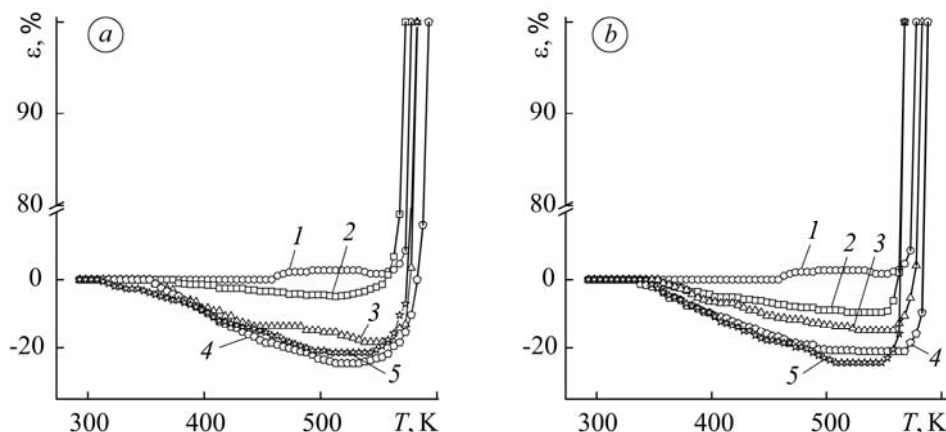


Рис. 4. Термомеханічні криві зразків ЕП (1) і композитів на його основі та сумішей ПАН і Al_2O_3 (a) та ПАН і Fe_2O_3 (b), в об'ємі яких вміст суміші становить 0,2 (2); 1,0 (3); 3,0 (4) і 19,0 vol.% (5).

Fig. 4. Thermomechanical curves of EP samples (1) and composites based on it and mixtures of PAN and Al_2O_3 (a) and PAN and Fe_2O_3 (b), the mixture content in their volume is 0.2 (2); 1.0 (3); 3.0 (4) and 19.0 vol.% (5).

З аналізу термомеханічних кривих (рис. 4a) встановлено, що коефіцієнт лінійного розширення зразків композитів $\alpha_l = [(l_k - l_0)/l_0] \cdot 100\%$ (де l_k і l_0 – кінцева та початкова висота зразка) послідовно зростає зі збільшенням вмісту суміші (ПАН, Al_2O_3) і досягає найбільшого значення ($\alpha_l = 24\%$) за концентрації 3,0 vol.% (ПАН, Al_2O_3).

Схожу картину спостерігають і в композитах на основі ЕП та суміші ПАН і Fe_2O_3 (рис. 4b), але при цьому коефіцієнт лінійного розширення досягає найбільшого значення ($\alpha_l = 25\%$) за вмісту 19,0 vol.% (ПАН, Fe_2O_3).

Спільною особливістю термомеханічної поведінки композитів є розширення полімеру з підвищенням температури. Це можна пояснити тим, що зростання кінетичної рухливості полімерних ланцюгів під впливом температури викликає опір полімерної матриці навантаженню, прикладеному ззовні [12].

ВИСНОВКИ

У результаті досліджень встановили, що оксид заліза починає проявляти свою кристалічну структуру в суміші з поліаніліном у композиті на досить низькому концентраційному рівні (1,0 vol.%) на відміну від оксиду алюмінію, який не проявляє її навіть за його високого вмісту. Це можна пояснити більшою здатністю оксиду заліза до донорно-акцепторних взаємодій з полімерною матрицею. Дослідження показали істотну залежність мікрогетерогенності структури композитів від типу атомів металу в оксидах. Це позначається на ефективному розмірі l_p мікрообластей гетерогенності, які формуються на поверхні частинок наповнювача на початковому етапі затвердіння полімерної матриці. Термомеханічні дослідження показали здатність зразків композитів зі сумішами поліаніліну і Al_2O_3 або Fe_2O_3 до аномального розширення ($\alpha_l = 25\%$).

РЕЗЮМЕ. Исследована структура и термомеханические свойства систем на основе эпоксидного полимера, оксидов металлов и полианилина. Установлено, что оксид железа в смеси с полианилином начинает проявлять свою кристаллическую структуру в композите на довольно низком концентрационном уровне (1,0 vol.%) в отличие от оксида алюминия, который ее не проявляет даже при его высоком содержании. Исследования показали существенную зависимость микрогетерогенной структуры композитов от типа атомов металла в оксидах. Методом термомеханического анализа показано, что композиты на основе эпоксидного полимера и смесей полианилина и одного из оксидов металлов Al_2O_3 или Fe_2O_3 характеризуются способностью к аномальному расширению ($\alpha_l = 25\%$).

SUMMARY. The structure and thermomechanical properties of systems based on epoxy polymer, metal oxides and polyaniline are investigated. It was found that iron oxide in the mixture of polyaniline begins to show its crystal structure in the composite at fairly low concentration levels (1.0 vol.%), while aluminum oxide does not reveal it in the composite even at its high content. Studies have shown a significant dependence of microheterogeneous structure of the composites on the type of metal atoms in oxides. The method of thermomechanical analysis showed that composites based on epoxy polymer and mixtures of polyaniline and one of the metal oxides Al_2O_3 or Fe_2O_3 are characterized by the ability to abnormal expansion ($\alpha_l = 25\%$).

1. Ли Х., Невилл К. Справочное руководство по эпоксидным смолам / Пер. англ. Под ред. Н. В. Александрова. – М.: Энергия, 1973. – 416 с.
2. Mechanical properties of epoxy-based composites using nanoclays / M. W. Ho, C. K. Lam, K. Lau et al. // Composite Structures. – 2006. – 75, № 4. – P. 415–421.
3. Highly dispersed nanosilica-epoxy resins with enhanced mechanical properties / C. Chen, R. S. Justice, D. W. Schaefer, J. W. Baur // Polymer. – 2008. – 49, № 17. – P. 3805–3815.
4. The effect of hydrostatic pressure on the mechanical properties of glass fibre/epoxy unidirectional composites / P. J. Hine, R. A. Duckett, A. S. Kaddour et al. // Composites. Part A: Appl. Sci. and Manufacturing. – 2005. – 36, № 2. – P. 279–289.
5. Cho J., Luo J. J., and Daniel I. M. Mechanical characterization of graphite/epoxy nanocomposites by multi-scale analysis // Composites Sci. and Technol. – 2007. – 67, № 11–12. – P. 2399–2407.
6. Патент 61-266435 (Япония). Способ получения тонких пленок токопроводящих органических полимеров / Тамура Сёхэй. – № 60-109988; заявл. 21.05.85. – Опубл. 26.11.86.
7. Виленский В. А., Файнерман А. Е., Керча Ю. Ю. Физические методы исследования полимеров // Универсальная термомеханическая установка для исследования полимеров и новый алгоритм машинной обработки релаксационных кривых. – К.: Наук. думка, 1981. – С. 71–79.
8. Ruland W. Small-angle scattering of two-phase systems: Determination and significance of systematic deviations from Porod's law // J. Appl. Cryst. – 1971. – 4, № 1. – P. 70–73.
9. Perret R. and Ruland W. Eine verbesserte Auswertungsmethode für die Röntgen-kleinwinkelstreuung von Hochpolymeren // Kolloid Z. – Z. Polymere. – 1971. – 247. – S. 835–843.
10. Porod G. General theory // Small-angle x-ray scattering / Ed. By O. Glatter, O. Kratky. – London: Acad. Press, 1982. – P. 17–51.
11. Азаров Л., Бурсер М. Метод порошка в рентгенографии. – М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1961. – 364 с.
12. Тейтельбаум Б. Я. Термомеханический анализ полимеров. – М.: Наука, 1979. – 234 с.

Одержано 18.02.2013