

УДК 539.2:678.01:537.212

Термомеханічні властивості нанокompозитів складу ЕП-3% CdO та ЕП-3%(CdO+ПАН), отверднених у постійних магнітному або електричному полях

В.О. Віленський,¹ Ю.В. Бардадим¹, М.В. Юрженко^{1,2}, М.М. Загорний³

¹Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України

48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна

²Центр Колективного Користування Науковими Приладами для Теплофізичних Досліджень та Аналізу НАН України

48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна

³Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України

3, вул. Кржижановського, Київ, 03680, Україна

Методами лазерної гранулометрії та термомеханічного аналізу досліджено нанокompозити на основі поліепоксиду CdO та поліаніліну залежно від умов їх тверднення. Показано, що нанокompозити відрізняються енергетичним порогом початку процесу сегментальної релаксації, енергією активації температури склування та механічними властивостями.

Ключові слова: оксид кадмію, епоксиполімер, зовнішні фізичні поля, поліанілін, енергія активації, модуль пружності.

Вступ.

У попередніх дослідженнях структури та властивостей композитів складу епоксиполімер (ЕП), наповнених оксидами металів Fe(III) або Al(III) та поліаніліном (ПАН), отверднених у постійних магнітному чи електричному полях [1–3] було виявлено ряд особливостей теплофізичних, термомеханічних, діелектричних та ін. властивостей, які дали змогу віднести ці композити до smart-матеріалів [4]. В цих дослідженнях ідею застосування фізичних полів до композитів на основі оксидів металів ми обґрунтовували відмінністю їхніх магнітних властивостей, але як показали результати, природа фізичного поля та її вплив на формування комплексу структура–властивості композиту і їх збереження у часі більш глибокі та зачіпають фундаментальні характеристики оксидів металів, пов'язані, на нашу думку, з електронною будовою металу, а саме з його належністю до *d*-металів і заселеністю *s*, *d*-орбіталей [5]. Розвитком цього напрямку ми вважаємо розширення кола оксидів металів, що стосуються не тільки *d*-металів, а саме CdO, PbO та Cr₂O₃. В цій роботі викладено результати термомеханічних досліджень нових нанокompозитів з CdO, надмолекулярна структура яких перебуває у перехідному стані, при якому відбувається, як показано у [6], конденсація наповнювача у перколяційний кластер.

Експериментальна частина.

Зразки нанокompозитів (ЕП) формували на основі

епоксидної смоли ЕД-20 (дигліцидиловий етер дифенілолпропану А) ГОСТ 10577-84 (РФ) та отверджувача – триетилентетраміну (ТЕТА) фірми «Fluka». Для наповнення ЕП використовували оксид кадмію фірми «Merck Chemicals». Гранулометричний склад CdO оцінювали методом лазерної гранулометрії на приладі «Zetasizer HS 1000» фірми Malvern (UK). Порошки досліджували у 0,2 %-вому водному розчині гексаметофосфату натрію; діапазон вимірювання частинок 3–3·10³ нм. Час диспергування CdO на ультразвуковому диспергаторі (УЗД-250) становив 15 хв. Результати досліджень показали, що у порошок CdO (рис. 1) наявний один пік із середнім розміром частинок 190 нм. Аналіз розподілу частинок за розмірами, виконаний приладом, наведено в табл. 1.

Наповнювач поліанілін (ПАН) синтезували за методикою, описаною в роботі [7], частинки ПАН перед введенням у композит розтирали в його ацетоновій

Таблиця 1. Розподіл частинок CdO за розміром у 0,2 %-вому водному розчині гексаметофосфату натрію

Розмір, нм	Інтенсивність	Об'єм	Число
108	0,0	0,0	0,0
136	0,0	12,2	16,4
171	44,4	37,2	41,4
216	55,6	37,8	33,6
272	0,0	12,8	8,6
342	0,0	0,0	0,0

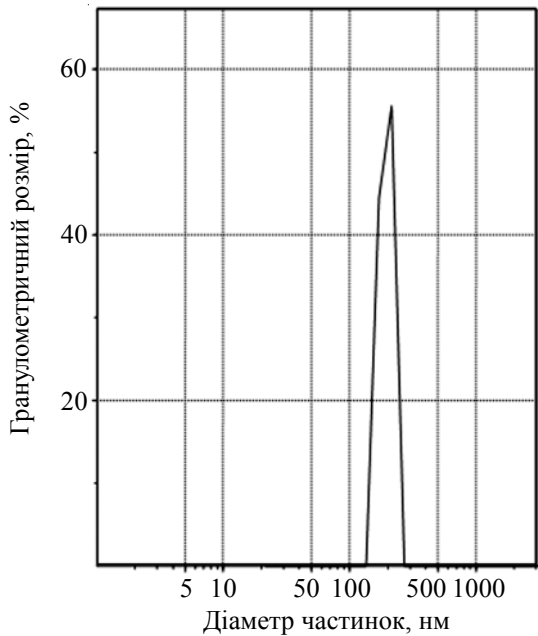


Рис. 1. Розподіл частинки наповнювача CdO за розмірами після 15 хв. диспергування

суспензії, сушили у вакуумній шафі. Розміри частинки ПАН $\langle d \rangle = 0,9$ мкм, $(\gamma)_{\text{СКП}} = \pm 4\%$. Розміри частинки диспергованого ПАН вимірювали на оптичному мікроскопі Granum R40 з мікрометричною насадкою і збільшенням $\times 750$.

Електропровідність (σ) вихідного ПАН становить 10^{-3} См/см.

Суміщення епоксидної смоли (ЕС) з наповнювачами виконували відповідно до розробленої в [8] методики, коли для покращення змочування поверхні наповнювача та запобігання процесів седиментації наповнювач обробляли 3 %-вим розчином ЕС в ацетоні при перемішуванні на магнітній мішалці протягом 1 год. після чого додавали стехіометричну кількість смоли і суміш перемішували ще протягом 1 год. Далі до суміші додавали стехіометричну кількість ТЕТА, композит перемішували ще 30 хв.; видаляли повітря вакуумуванням композиту протягом 30 хв. і виливали його на тefлонові пластини. Зразки отвердівали за нормальних умов протягом 24 год. за температури 293–297 К і за умов дії постійного магнітного поля (ПМП) $H=2 \cdot 10^5$ А/м, або постійного електричного поля (ПЕП) $E=1,5 \cdot 10^4$ В/м за тих же умов. Створені композиції піддавали температурній стабілізації за температури 333 ± 2 К впродовж 24 год., після чого зразки вважали готовими до досліджень.

Термомеханічні дослідження композитів виконані в температурному інтервалі 290–520 К на приладі TA Instruments Inc. TMA Q400ex у режимі пенетрації (індентер діаметром $8,5 \cdot 10^{-2}$ см), навантаження (σ_T) дорівнює 1,0 МПа. Швидкість нагріву зразків становила 5 К/хв.

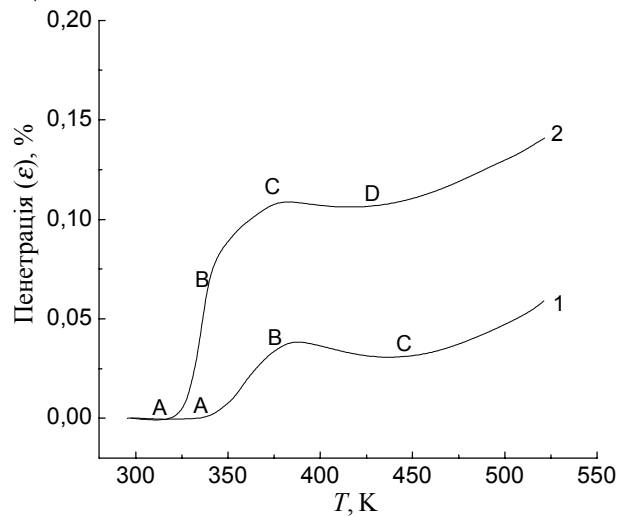


Рис. 2. Термомеханічні криві нанокompозитів ЕП-3% CdO (1) та ЕП-3%(CdO+ПАН) (2), що відрізняються умовами отверднення

Результати досліджень та їх обговорення.

На рис. 2 наведено термомеханічні криві зразків ЕП-3%CdO та ЕП-3%(CdO+ПАН), які узгоджуються з [9] в тому, що склад наповнювача визначає термомеханічні властивості композитів. Порівняння термомеханічних кривих 1 і 2 показує, що введення до складу композиту ЕП-3%CdO дисперсного поліаніліну зменшує енергетичний поріг початку процесу розморожування сегментальної релаксації міжвузлових сегментів поліепоксидної сітки. Температура початку склування (T_{gb}) зменшується з 333,0 до 321,5 К; температура завершення розсклування (T_{ga}) зміщується з 380 до 366 К відповідно для зразків ЕП-3%CdO та ЕП-3%(CdO+ПАН). Ці результати свідчать про пластифікуючу роль ПАН щодо хімічної сітки ЕП. Енергетичний вплив ПАН на зміну індукційного періоду до початку розсклування ЕП визначали з виразу:

$$E = kT_i,$$

де: $k=1,38066 \cdot 10^{-23}$ Дж·К⁻¹ постійна Больцмана; T_i – термодинамічна температура початку прояву рухливості сегментів. Значення енергетичного порогу ($E_{\text{поріг}}$) нанокompозитів певного складу, які отверднені за нормальних умов, наведені у табл. 2. З даних таблиці

Таблиця 2. Вплив складу композитів та умов їх отверднення на енергетичний поріг початку процесу розсклування

№ зразка	Склад зразків	Умови отверднення	E , eВ
1	ЕП-3% CdO	н. у.	0,0287
2		ПМП	0,0276
3		ПЕП	0,0294
4	ЕП-3%(CdO+ПАН)	н. у.	0,0277
5		ПМП	0,0267
6		ПЕП	0,0227

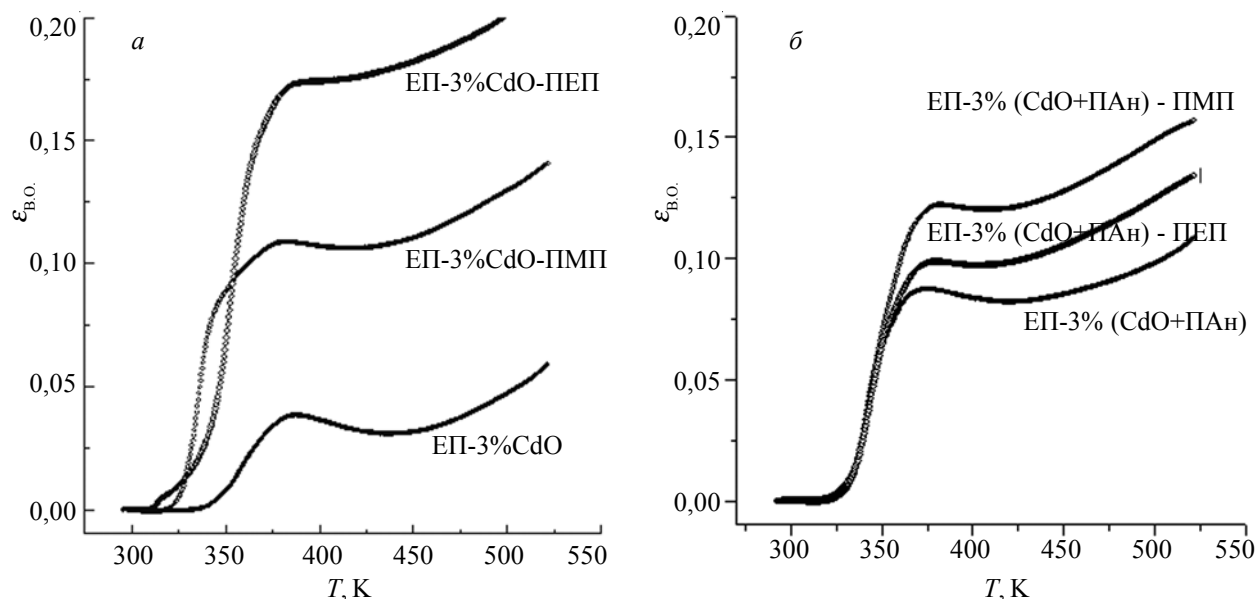


Рис. 3. Термомеханічні криві нанокompозитів ЕП-3% CdO (а) та ЕП-3%(CdO+ПАН) (б), сформованих за звичайних умов

видно, що зменшення енергетичного порогу під впливом ПАН становить $\sim 10\%$, що істотно перевищує похибку досліджень і свідчить про набуття нанокompозитом нових, не характерних для терморектопластів властивостей.

Порівняння вигляду областей розкluвання АВ композиту ЕП-3% CdO та відповідно АВС – ЕП-3%(CdO+ПАН) (рис. 2) показує, що у першому випадку процес відбувається лінійно і з меншою швидкістю (кут нахилу кривої становить $\sim 55^\circ$). У більш складному композиті область АВС складається з двох інтервалів 342–346 К (кут нахилу $\sim 81^\circ$) та 346–366 К (кут $\sim 72^\circ$) і самі процеси розкluвання, як видно, відбуваються по-різному, що свідчить про неоднорідність фізичного стану міжвузлових сегментів ЕП. Виходячи з того, що частка ПАН у кількості 1,5 % об. може бути недостатньою для пластифікування всіх міжвузлових сегментів епоксиполімеру, можна вважати, що саме короткий температурний інтервал 342–346 К стосується розкluвання сегментів, які не пов'язані взаємодією з ланцюгами ПАН, тоді як фізико-хімічні взаємодії між сегментами ЕП і ПАН зумовлюють значний температурний інтервал 346–366 К процесу сегментальної релаксації епоксидного полімеру. На завершення розгляду впливу складу нанокompозитів на їхні властивості слід звернути увагу на різницю їхньої термомеханічної поведінки у стані «вискоеластичності». Досягнення температурної області вискоеластичності ЕП і кінетична рухливість її сегментів у стані «вискоеластичності» супроводжується температурним розширенням ЕП. Цілком закономірно, що пластифікований ПАН композит починає розширюватись раніше, але інтервал температурного розширення залишається практично сталим – 46 і 50 К. Проте здатність до температурного

розширення (ϵ) пластифікованого композиту та композиту ЕП-3% CdO становить 0,76 і 0,54 відповідно. Слід очікувати, що зі зміною композитного стану ця температурна функція полімерних матеріалів буде досягати більших значень.

Цілком очікувані [10, 11] результати впливу складу на термомеханічні властивості композитів, отверднених у постійних магнітному або електричному полях, як це видно з рис. 3. Результати дослідження композиту ЕП-3% CdO, отвердненого у ПМП та ПЕП наведено на рис. 3а. Видно, що нанокompозити відрізняються в достатньо широкому інтервалі енергетичним порогом початку процесу розкluвання, аналітично це підтверджується даними табл. 2. Відмінність механізмів впливу на процеси формування тривимірної хімічної сітки позначається на перебігу процесу сегментальної релаксації, як це видно з порівняння термомеханічних кривих: ЕП-3% CdO \rightarrow ЕП-3% CdO- ПМП \rightarrow ЕП-3% CdO-ПЕП на ділянках розкluвання. Ці результати свідчать про вплив фізичних полів на гетерогенність фізичних станів міжвузлових сегментів ЕП, що подібно до фізико-хімічного впливу макроланцюгів ПАН. Сукупний вплив цих факторів на термомеханічні властивості композиту подано на рис. 3б. На відміну від композиту ЕП-3% CdO, зразки ЕП-3%(CdO+ПАН), отверднені за різних умов, на перший погляд досить подібні (табл. 2 величини $E_{прж}$), але як показують дані табл. 2, 3 і рис. 3б зміною умов отверднення можна спрямовано керувати певними механічними, кінетичними та енергетичними характеристиками композитів. У зв'язку з цим актуальним було визначити залежність такої важливої термодинамічної характеристики полімерних сумішей як енергія активації (ΔE_a) процесу розкluвання органічної фази композитів – об'єктів цього

Таблиця 3. Залежності енергії активації процесу розкльовання міжвузлових сегментів ЕП та механічні властивості нанокомпозитів різного складу та отверднених за різних умов

Зразки	ΔE_a , кДж/моль	$E_{пруж}$, МПа
ЕП-3%СdО (н.у.)	92,9	50,5
ЕП-3%СdО (ПМП)	140,2	18,4
ЕП-3%СdО (ПЕП)	83,95	13,0
ЕП-3%(СdО+ПАН) (н.у.)	116,1	21,8
ЕП-3%(СdО+ПАН)–ПМП	77,5	21,8
ЕП-3%(СdО+ПАН)–ПЕП	86,0	21,8

дослідження. Рівняння Ареніуса [12] у цьому випадку можна записати як:

$$\begin{aligned} \varepsilon_i/\varepsilon_0 &= \exp[-(\Delta E_a/R)(1/T_i - 1/T_0)] \text{ або} \\ \ln(\varepsilon_i/\varepsilon_0) &= [-\Delta E_a/R] \cdot ((T_0 - T_i)/T_0 T_i) \text{ або} \\ R \ln(\varepsilon_i/\varepsilon_0) \cdot ((T_0 - T_i)/T_0 T_i)^{-1} &= -\Delta E_a, \end{aligned}$$

де: ε_0 та ε_i – відповідно абсолютні величини відносної деформації $\Delta l/l_0$ зразка та його поточні значення на інтервалі, що досліджується; T_0 та T_i – значення термодинамічної температури відповідні відносним деформаціям; $R=8,3144$ Дж·моль⁻¹·К⁻¹ – універсальна газова константа. В табл. 3 наведені значення ΔE_a процесу розкльовання досліджених зразків нанокомпозитів. Порівняння отриманих величин ΔE_a процесу розкльовання у зразках, що відрізняються складом та умовами отверднення, виявляють певні особливості, закономірність яких потребує додаткових досліджень. Але цілком достовірне зростання ΔE_a сегментальної рухливості міжвузлових фрагментів ЕП при появі у їхніх міжланцюгових проміжках спряжених фрагментів ПАН у зразках ЕП-3%(СdО+ПАН) та ЕП-3%СdО відповідно (табл. 3). Таким вмотивованим зменшення ΔE_a сегментальної рухливості слід вважати у зразках ЕП-3%(СdО+ПАН)–(ПМП) у порівнянні з ЕП-3%СdО–(ПМП), оскільки в просторі першого нанокомпозиту наявні спряжені кінетичні сегменти ПАН, що полегшують орієнтаційні процеси, активовані

ПМП, і для їх зміни під впливом температури потрібна менша величина енергії. Вплив ПЕП на керовану зміну ΔE_a на цьому етапі не виразний і буде досліджений в подальшому.

Механічні властивості нанокомпозитів певною мірою корелюють із залежностями ΔE_a сегментальної релаксації (табл. 3). З даних таблиці можна зробити висновок про те, що вплив зовнішніх фізичних полів збудує континуум молекул, що утворюють нанокомпозит у перебігу реакцій поліпрієднання. Такий висновок випливає зі зменшення величини модуля пружності ($E_{пруж}$) після формування структури зразків у зовнішніх постійних полях. В пластифікованому ПАН нанокомпозиті ЕП-3% (СdО +ПАН) величина $E_{пруж}$ менша в порівнянні з нанокомпозитом ЕП-3%СdО і це цілком очікувано. А той факт, що величина $E_{пруж}$ залишається сталою за різних умов отверднення, буде предметом подальших досліджень.

Висновки.

Застосування СdО як наповнювача високомолекулярних сполук і, на сам перед, терморектопластів не поширене. Тому проведене дослідження актуальне і спрямоване на розширення знань про нові полімерні композиційні матеріали. Збереження постійної об'ємної частки наповнювача на рівні 3 %, як і очікували, впливає на термічні і механічні властивості нанокомпозитів. Важливість встановлених термомеханічних, механічних і термодинамічних властивостей цього ряду нанокомпозитів полягає в тому, що вони є основою досліджень нових полімерних матеріалів, що проводяться нами, в яких змінюються не тільки концентрація оксидів металів у ЕП, а й їхні певні властивості, які не типові для досліджених раніше нанокомпозитів і композитів на основі терморектопластів.

Автори вдячні член-кореспонденту НАН України А.В. Рагулі за сприяння у проведенні гранулометричних досліджень оксидів металів і поради щодо застосування отриманих результатів.

Література

1. Віленський В.О., Демченко В.Л. // Журн. фізичних досліджень. – 2010. – **14**, № 1. – С. 1401.
2. Віленський В.О., Гончаренко Л.А., Демченко В.Л. // Полімер. журн. – 2011. – **33**, № 4. – С. 339-346.
3. Віленський В.О., Гончаренко Л.А., Демченко В.Л., Бардадим Ю.В. // Полімер. журн. – 2012. – **34**, № 2. – С. 168-178.
4. Schwartz Mel, Encyclopedia of Smart Materials, v.1 and v.2. – A Willey-Interscience Publication. – 2002. – 1072 p.
5. Petrucci R.H., Harwood W.S., Herring F.G. General Chemistry. – 8-th ed. – Prentice-Hall, 2002. – С. 341–342.
6. Віленський В.О., Демченко В.Л. // Полімер. журн. – 2008. – **30**, № 2. – С. 133-140.
7. Syohey Tamura, Jpn. Patent 61-266435. Publ. 1985.
8. Віленський В.О., Демченко В.Л. // Полімер. журн. – 2008. – **30**, № 2. – С. 133-140.
9. Particulate-Filled Polymer Composites, Editor: Roger N. Rotheron. – 2nd Edition. – Rapra Technology Limited. – 560 p.
10. Віленський В.О., Демченко В.Л. // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2009. – **45**, № 3. – С. 76-82.
11. Віленський В.О., Гончаренко Л.А., Демченко В.Л. // Полімер. журн. – 2011. – **33**, № 4. – С. 339-346.
12. Bower I. David. An introduction to polymer physics. – Cambridge University Press. – 2002. – 465 p.

Надійшла до редакції 25 липня 2012 р.

Термомеханические свойства наноккомпозитов состава ЭП-3% CdO и ЭП-3% (CdO+ПАН), отвержденных в постоянных магнитном или электрическом полях

В.О. Виленский¹, Ю.В. Бардадым¹, М.В. Юрженко^{1,2}, М.М. Загорный³

¹Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины

48, Харьковское шоссе, Киев, 02160, Украина

²Центр Коллективного Пользования Научными Приборами для

Теплофизических исследований и анализа НАН Украины

48, Харьковское шоссе, Киев, 02160, Украина

³Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины

3, ул. Кржижановского, Киев-142, 03680, Украина

Методами лазерной гранулометрии и термомеханического анализа исследованы наноккомпозиты на основе полиэпоксида, CdO и полианилина в зависимости от условий их отверждения. Показано, что наноккомпозиты отличаются энергетическим порогом начала процесса сегментальной релаксации, энергией активации температуры стеклования и механическими свойствами.

Ключевые слова: оксид кадмия, эпоксиполимер, внешние физические поля, полианилин, энергия активации, модуль упругости Юнга.

The thermomechanical properties of nanocomposites of contents EP-3%CdO and EP-3% (CdO +PAN), hardened in constant magnetic or electrical fields

V.O. Vilensky¹, Yu.V. Bardadym¹, M. Yurzhenko^{1,2}, M.M. Zagorny³

¹Institute of Macromolecular chemistry NAS of Ukraine

48, Kharkivske shause, Kyiv, 02160, Ukraine

²Center Collective Use of scientific Equipment

Thermophysical investigation and analysis NAS of Ukraine

48, Kharkivske shause, Kyiv, 02160, Ukraine

³Frantsevich institute for problems of materials science NAS of Ukraine

3, Krzhizhanovsky str., Kyiv-142, 03680, Ukraine

The nanocomposites on the base of polyepoxy, CdO and polyaniline in dependence of its content and conditions of caring have been studied by methods of laser granulometry and thermomechanical analysis. It was shown that nanocomposites are differ by energetic threshold of beginning process segmental relaxation, energy T_g activation and mechanical characteristics.

Key words: cadmium oxide, polyepoxy, external physical fields, polyaniline, energy activation, Yung module of elasticity.