

УДК678.686:678.01:537.63

Композити на основі поліепоксиду, оксидів металів і поліаніліну, отверднені у сталих фізичних полях: структура, густина та *ac*-провідність

В.О. Віленський¹, Ю.В. Бардадим¹, Ю.П. Гомза¹, **Ю.Ю. Керча¹**, А.П. Позній², М.М. Загорний²

¹Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України

48, Харківське шосе, Київ 02160, Україна

²Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України

3, вул. Кржижановського, Київ-142, 03680, Україна

Проведено дослідження густини мезокомпозитів складу ЕП; ЕП–3% MeO та ЕП–3% (Me^IO + Me^{II}O) залежно від умов тверднення та встановлено селективний вплив ПМП/ПЕП на величину $\Delta\rho_{MK}$ зумовлений відмінністю взаємодії систем ЕП ↔ MeO та MeO ↔ ЕП ↔ ПАН з фізичними полями. Встановлено кореляцію густини МК з густиною Me_i. Аналіз змін величини $\Delta\rho$ у масиві зразків МК засвідчує ефективність впливу ПМП на формування густини полімерної матриці. З використанням програмних продуктів X Powder і WinPLOTER проведено індексування орторомбічної ґратки Cr₂O₃. Методом спроб і помилок визначені параметри нової орторомбічної ґратки кристалічної фази Cr₂O₃: $a = 5,58 \text{ \AA}$; $b = 4,82 \text{ \AA}$; $c = 5,98 \text{ \AA}$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, $V = 160,84 \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, сформованої у мезокомпозиті складу ЕП–3% (Cr₂O₃ + ПАН)ПЕП. Використовуючи вираз Шеррера з наперед прийнятим значенням $k = 1$, розраховані розміри кристалітів порошку Cr₂O₃ і як наповнювача МК різних складів та умов тверднення. Встановлено, що у складі порошку Cr₂O₃ наявні кристаліти трьох розмірів. При введенні Cr₂O₃ в терморектопласт відбувається збільшення розмірів кристалітів, зменшення їх дисперсності та часткова рекристалізація під впливом формування хімічної сітки епоксиолімеру. Залучення ПМП/ПЕП до тверднення МК складу ЕП–3% Cr₂O₃ сприяє утворенню кристалітів двох домінуючих розмірів 10,2 – 13,2 нм. Досліджено *ac*-провідність МК залежно від *ac* струму. Для всіх МК характерне різке зростання провідності на ~3 порядки в діапазоні частот 10² – 10⁵ Гц і поступове сповільнення σ_{ac} у високочастотній області. Це підтверджує, що перша частина провідності пов'язана з проявом стрибкоподібного переносу електронів у діелектричній матриці, що притаманно впорядкованим і невпорядкованим системам. За результатами дослідження зроблено висновок про зміну механізму переносу носіїв струму зі стрибкоподібного на зонний в МК складу ЕП–3% (Cr₂O₃ + ПАН), отвердненого в ПМП.

Ключові слова: постійне електричне поле, постійне магнітне поле, кристалічна структура, орторомбічна ґратка, *ac*-провідність.

Вступ.

Розвиваючи напрям взаємовпливу компонентів наноккомпозитів (НК) на основі терморектопласту, оксидів металів і поліаніліну (ПАН), отверднених у сталих магнітному або електричному полях, на їхні структуру та властивості [1–4] було встановлено, що епоксидна матриця спонукає структурні зміни в оксидах Fe₂O₃, CdO та PbO. Детальні дослідження показали, що часто початком цих змін є саме процеси, які супроводжують формування хімічної тривимірної сітки за наявності оксидів металів і ПАН [3–5]. Накладання постійних фізичних полів на суміші інтермономерів, що

беруть участь у реакціях поліпрієднання через процеси дипольної орієнтації (магнітне поле) або поляризаційні впливи (електричне поле), викликає зміни фізико-хімічних характеристик поліепоксиду: температури склування (T_g), температури податливості, термостійкості, термодеструкції, а також коефіцієнта послаблення рентгенівського випромінювання малих і середніх енергій [6–8].

ПАН – це полярний, жорстколанцюговий та спряжений полімер, що вводиться у склад наноккомпозитів (НК) і мезокомпозитів (МК) як струмопровідний агент

і під впливом фізичних полів набуває пластифікувальних властивостей щодо епоксидного полімеру (ЕП) [5, 6].

Подальшим розвитком цих досліджень є створення мезокомполімерів [9] за участю Cr_2O_3 + ПАН з метою вивчення впливу постійних магнітного та електричного полів на структуру, *ac*-провідність, а також проведення порівняльного дослідження густини для ЕП, нано- і мезокомполімерів, наповнених Cr_2O_3 ; PbO та CdO. Це важливо для систематизації змін густини поліепоксидної матриці в індивідуальному стані та за умов її взаємодії в системах: ЕП \leftrightarrow MeO, ПАН \leftrightarrow ЕП \leftrightarrow MeO та ПАН \leftrightarrow ЕП \leftrightarrow (Me^IO + Me^{II}O). Актуальність досліджень подібних полімерних матеріалів визначається тим, що раніше вони практично не вивчалися, тим більше із залученням сталих фізичних полів до їх формування.

Експериментальна частина.

Зразки композитів формували на основі епоксидної смоли ЕД-20 (РФ) дигліцидилового етеру дифенілпропану-А (ДГЕДФП-А) та отверджувача – триетилентетраміну (ТЕТА) фірми “Fluka” (США). Стехіометричне співвідношення становило 1 моль епоксидної смоли (ЕС) до 0,18 моль ТЕТА. Для наповнення ЕП використовували порошок оксидів металів CdO, PbO і Cr_2O_3 фірми «Merck Chemicals» (США). Гранулометричну оцінку оксидів металів проводили методом лазерної гранулометрії на приладі «Zetasizer HS 1000» фірми Malvern (UK). Встановлено, що середній розмір частинок CdO становить 190 нм; у розподілі PbO наявні дві фракції із середнім розміром 100 – 200 нм (47,1 %) і 400–600 нм (52,8 %); а для Cr_2O_3 – 216 нм (60,1 %) і 699 нм (39,9 %). Наповнювач ПАН синтезували за методикою, описаною в роботі [10]. Середній розмір частинок для ПАН, визначений сканувальною мікроскопією, становить 0,4–0,9 мкм.

Досліджували зразки складу ЕП; ЕП – 3 % Cr_2O_3 ; ЕП – 3 % CdO; ЕП – 3 % PbO, а також зразки складу ЕП – 3 % (Me^IO + Me^{II}O), де Me^IO і Me^{II}O – суміші вказаних оксидів, взятих у рівних об’ємних частках. Концентрація оксидів металів або їх сумішей становила 3 % об., а наповнювач ПАН – 1 % об. Поверхню наповнювачів обробляли 1 %-вим розчином епоксидної смоли в ацетоні при перемішуванні на магнітній мішалці протягом 1 год, потім додавали певну кількість смоли, змішування тривало 1 год. Далі додавали стехіометричну щодо маси смоли кількість ТЕТА, перемішували 30 хв, вакуумували протягом 30 хв і виливали на тефлонові пластини [1, 5]. Зразки отвердівали за нормальних умов (н. у.) та під дією постійного магнітного поля (ПМП) за $H = 2 \cdot 10^5$ А/м або постійного електричного поля (ПЕП) за $E = 1,5 \cdot 10^4$ В/м і температури 293–297 К впродовж 24 год. Створені полімерні композиції піддавали температурній стабілізації за температури 333 ± 2 К протягом 24 год, після чого зразки вважали готовими для досліджень.

Криві широкуютового розсіювання рентгенівських

променів отримували в діапазоні кутів $2\theta = 2\text{--}60^\circ$ у режимі покрового $0,2^\circ$ сканування сканувального детектора з використанням дифрактометра ДРОН 2.0 і відфільтрованого Ni випромінювання мідного анода. Колімацію вихідного проміння формували щілини $(0,25 \cdot 0,25 \cdot 0,50) \cdot 10^{-3}$ м, приймальна щілина становила $1 \cdot 10^{-3}$ м. Отримані масиви даних розсіювання після видалення фону камерою нормували за товщиною зразка та коефіцієнтом послаблення рентгенівських променів [11]. Кутова розбіжність ($\Delta 2\theta \approx 0,017$) між експериментальними та розрахованими рефlekсами за цією конфігурацією щілин в інтервалі кутів $2\theta = 18\text{--}60^\circ$ корегована програмою XPowder та узгоджена з кутовим положенням рефlekсів d_{111} , d_{200} і d_{220} довідникових даних [12].

Міжплощинні відстані (d_{hkl} , Å) кристалічної ґратки оксидів металів і композитів визначали з рівняння Вульфа-Брегга:

$$\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta, \quad (1)$$

де: λ – довжина хвилі характеристичного випромінювання $\text{Cu}_{K\alpha 1}$ ($\lambda = 1,5406$ Å); θ – Брегівський кут відбивання рентгенівського проміння.

Розміри кристалітів визначали за формулою Шеррера:

$$L = \frac{k\lambda}{B \times \cos \vartheta}, \quad (2)$$

де: L – довжина кристаліту (нм); k – константа, що залежна від форми кристаліту ($k = 1$); λ – довжина хвилі $\text{Cu}_{K\alpha 1}$; B – ширина рефlekса на половині його висоти.

Розрахунки проводили використовуючи програмне забезпечення XPowder.

Вимірювання густини проводили із застосуванням ваг типу WPS (Poland). Процесом визначення керувала спеціальна програма, розроблена фірмою RADWAG. Розрахунок густини проводили за формулою:

$$\rho = \frac{A}{A - B} \rho_0, \quad (3)$$

де: ρ – густина зразка, кг/м^3 ; A – маса зразка у повітрі, кг; B – маса зразка у рідині, кг; ρ_0 – густина рідини, кг/м^3 . Похибка визначення густини становить $0,001 \cdot 10^{-3}$ кг/м^3 .

Провідність змінного струму визначали використовуючи вимірювач імпедансу Е7-14 (похибка вимірювання $\pm 0,1$ %) з напругою відгуку 2 В та 4061 А – Semiconductor/component test system (USA) 1V. Час виміру питомого опору становив 0,2 с на частоті струму в інтервалі 1кГц – 5мГц за $T \approx 293 \pm 2$ К. Зразки у вигляді дисків, діаметром $1 \cdot 10^{-3}$ м, розміщували між плоскими електродами, виготовленими із фтористої бронзи. Притиск електродів становив 0,1 МПа.

Результати дослідження та їх обговорення.

За отриманими результатами рентгенографічних, теплофізичних і термомеханічних досліджень нано- та

Таблиця 1. Значення густини для композитів

Зразки	Розрахункові значення густини МК розраховані за правилом сумішей ($\rho \cdot 10^{-3}$), кг/м ³	Експериментальні значення густини ($\rho \cdot 10^{-3}$), кг/м ³
ЕП н.у.	–	1,162 ± 0,001
ЕП – 3% Cr ₂ O ₃ н.у.	1,282	1,271
ЕП – 3% CdO н.у.	1,371	1,363
ЕП – 3% PbO н.у.	1,407	1,389
ЕП – 3% (CdO + PbO) н.у.	1,389	1,431
ЕП – 3% (CdO + Cr ₂ O ₃) н.у.	1,326	1,270
ЕП – 3% (PbO + Cr ₂ O ₃) н.у.	1,344	1,234

мезокомпозитів [5, 7] зроблено висновок, що процеси хімічного зшивання терморектопласту впливають на формування кристалічної фази наповнювачів Fe₂O₃, CdO і PbO. Це проявляється у змінах розмірів кристалітів оксидів металів, появою нових рефлексів на рентгенівських дифрактограмах кривих нано- і мезокомпозитів, сформованих у сталих фізичних полях. Рентгеноструктурні дослідження зразків композитів показали зміну коефіцієнтів послаблення проникаючого рентгенівського випромінювання зразками НК і МК залежно від природи наповнювача та умов тверднення [8]. Але ці результати не давали прямої відповіді на питання, що відбувається з пакуванням полімерної матриці при її зшиванні в індивідуальному стані та при наповненні різними за природою оксидами металів, у тому числі за умов впливу сталого фізичного поля.

У табл. 1 наведено для композитів значення густини, визначені у результаті експериментальних досліджень і розраховані за правилом сумішей. Порівняння цих даних показує, що адитивні значення густини вищі за експериментальні, оскільки наповнювачі, введені у склад ЕП, збільшують вільний об'єм і відповідно зменшують щільність пакування і густину зразка МК. У таблиці зразки вказані в послідовності зростання густини оксиду металу. Слід відразу зазначити, що віднесення встановлених змін, у цьому разі густини, а далі інших властивостей композитів саме до впливу Me, зумовлене тим, що в цих оксидах атом кисню розглядається як сталий фактор, і це допущення, як показують інші результати досліджень, виправдане. Це також стосується композитів складу (Me^IO + Me^{II}O). Таке розташування дає змогу бачити, що величина густини зразків ЕП –

3% MeO корелюється з такою оксидів металів, це стосується розрахованих і експериментально визначених значень ρ_i . Для зразків складу ЕП – 3% (Me^IO + Me^{II}O) це правило не працює для розрахованих значень густини. Для експериментально встановлених значень густини спостерігається інша тенденція, природа якої може визначатись, особливостями взаємодій металів з різними кислотно-основними властивостями з полімерною матрицею та власне одне з одним.

У табл. 2 наведено результати вимірювання густини ЕП і композитів на основі певного оксиду металу та ПАН за різних умов тверднення. Перше, що заслуговує на увагу в наведених результатах, це чутливість реакційно здатної суміші ДГЄДФП-А + ТЕТА до умов тверднення у фізичних полях, яка позначається на густині поліепоксиду ЕП і це узгоджується з результатами роботи [13]. Другою особливістю наведених результатів є збільшення густини (ρ_p , кг/м³) всіх мезокомпозитів у порівнянні з густиною ЕП_к певної передісторії. На відміну від табл. 1 у табл. 2 результати зміни густини зразків щодо матричного полімеру ЕП подано через зміну відносної густини ($\Delta\rho_p$, кг/м³) мезокомпозитів:

$$\Delta\rho = \frac{\rho_2 - \rho_1}{\rho_1}, \quad (4)$$

де: ρ_2 – густина МК; ρ_1 – густина ЕП.

Аналіз даних табл. 2 виявляє певні закономірності зміни $\Delta\rho_i$ композитів. У ряду композитів складу ЕП – 3% MeO підтверджується пряма залежність зростання $\Delta\rho_i$ від густини металу у складі оксиду (табл. 1, 2). Необхідно звернути увагу на зменшення $\Delta\rho_i$ для усіх зразків ЕП – 3% (MeO + ПАН) порівняно з ЕП – 3% MeO

Таблиця 2. Зміни густини ЕП і композитів ЕП – 3% MeO, виражені через відносне зростання $\Delta\rho$, за різних умов тверднення

Зразок	Зміна густини ($\Delta\rho \cdot 10^{-3}$), кг/м ³		
	н.у.	ПМП	ПЕП
ЕП	1,162 ± 0,001	1,164 ± 0,001	1,168 ± 0,001
ЕП – 3% Cr ₂ O ₃	+ 0,094	+ 0,083	+ 0,082
ЕП – 3% (Cr ₂ O ₃ + ПАН)	+ 0,080	+ 0,081	+ 0,082
ЕП – 3% CdO	+ 0,173	+ 0,163	+ 0,168
ЕП – 3% (CdO + ПАН)	+ 0,157	+ 0,140	+ 0,157
ЕП – 3% PbO	+ 0,195	+ 0,184	+ 0,172
ЕП – 3% (PbO + ПАН)	+ 0,191	+ 0,174	+ 0,156

Таблиця 3. Зміни густини ЕП і композитів ЕП – 3% (Me^IO + Me^{II}O), виражені через відносне зростання $\Delta\rho$, за різних умов тверднення

Зразок	Зміна густини ($\Delta\rho \cdot 10^{-3}$), кг/м ³		
	н.у.	ПМП	ПЕП
ЕП	1,162 ± 0,001	1,164 ± 0,001	1,168 ± 0,001
ЕП – 3% (Cr ₂ O ₃ + CdO)	+0,093	+0,100	+0,080
ЕП – 3% ((Cr ₂ O ₃ +CdO) – ПАН)	+0,090	+0,089	+0,080
ЕП – 3% (PbO + Cr ₂ O ₃)	+0,140	+0,117	+0,107
ЕП – 3% ((PbO + Cr ₂ O ₃) – ПАН)	+0,062	+0,105	+0,094
ЕП – 3% (CdO + PbO)	+0,231	+0,282	+0,178
ЕП – 3% ((CdO + PbO) – ПАН)	+0,140	+0,165	+0,106

незалежно від передісторії тверднення. На нашу думку, це пов'язано зі зростанням вільного об'єму композитів внаслідок розширення міжмолекулярних зв'язків між складовими ЕП ↔ Me^IO (I) і Me^O ↔ ЕП ↔ ПАН (II). Тому актуальне порівняння змін $\Delta\rho_i$ в МК коли до складу вищевказаних взаємодіючих систем додаються нові, а саме: Me^IO ↔ ЕП ↔ Me^{II}O (III) та ПАН ↔ ЕП ↔ Me^IO ↔ Me^{II}O (IV). У табл. 3 наведено результати розрахунків $\Delta\rho_i$ зразків із сумішами оксидів металів, аналіз яких свідчить, що встановлена вище кореляція зростання $\Delta\rho_i$ композитів з густиною MeO на основі пар оксидів металів Me^IO + Me^{II}O не зберігається. На нашу думку, це зумовлено парними взаємодіями в системах III та IV. Залучення фізичних полів до процесів тверднення подібних реакційоздатних сумішей виявляє існування селективної чутливості композитів певного складу до взаємодії з певним фізичним полем (табл. 3). Системний аналіз змін величин $\Delta\rho_i$ в цьому масиві засвідчує ефективність впливу ПМП на формування густини полімерної матриці із залученням парних взаємодій складових системи IV. Потрібно звернути увагу, що навіть у таких складних композитах роль ПАН як компатибілізатора складових зберігається. Поява ПАН у зразках завжди зумовлює зменшення $\Delta\rho_i$ незалежно від умов тверднення композиту. Цей результат дуже важливий, оскільки дає змогу прогнозовано змінювати густину композитів в інтервалі 1–20 %.

Встановлені зміни густини ЕП; ЕП – 3% Cr₂O₃ та ЕП – 3% (Cr₂O₃ + ПАН) потрібно зіставити зі змінами кристалічної фази, визначеними за допомогою рентгеноструктурного аналізу.

Проте для розуміння особливостей змін кристалічної структури та властивостей сполуки Cr₂O₃, що перебуває в просторі формування тривимірної хімічної сітки ЕП, потрібно брати до уваги, що вихідна кристалічна структура Cr₂O₃ – це гексагональна ґратка з параметрами:

$$a = b = 4,9607 \text{ \AA}, c = 13,599 \text{ \AA} \\ \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ; V = 289 \text{ \AA}^3, Z = 6, \\ \text{просторова група } R3c \text{ [14].} \quad (5)$$

За допомогою проведених розрахунків із залученням програми XPowder була встановлена можливість переходу від гексагональної до ромбоєдричної кристалічної ґратки, параметри якої:

$$a = b = c = 5,362 \text{ \AA}, \\ \alpha = 55,11^\circ; \beta = \gamma = 90^\circ; V = 126,45 \text{ \AA}^3 \quad (6)$$

з використанням рекурентних співвідношень: $a_{\text{hex}} = 2a_{\text{rh}} \sin(a_{\text{rh}}/2)$; $c_{\text{hex}} = 3a_{\text{rh}} \cos \gamma$, де $\sin \gamma = (2/3^{0,5}) \cdot \sin(a_{\text{rh}}/2)$ [15].

Ці дані були використані для оцінки змін базової гексагональної системи під впливом процесів формування тривимірної сітки композитів і фізичних полів на кристалічний стан наповнювача Cr₂O₃. Саме особливість структури кристалітів Cr₂O₃ зумовлює високу чутливість до силових полів. З літературних даних відомо, що при збільшенні зовнішнього тиску від 10⁻³ до 308 кБар величина a змінюється з 4,9607 до 4,779 Å, а c – з 13,599 до 13,422 Å для α -Cr₂O₃ [16, 17]. Також були встановлені зміни густини, температури плавлення та лінійного коефіцієнта розширення для одиничних кристалів Cr₂O₃ при дії зовнішніх факторів.

Тобто, є підстави для очікування змін параметрів кристалічної структури наповнювача Cr₂O₃ у складі мезокомпозитів ЕП – 3% Cr₂O₃ або ЕП – 3% (Cr₂O₃ + ПАН), сформованих за різних умов.

Рентгенівські дифрактограми наповнювача Cr₂O₃ та мезокомпозитів ЕП – 3% Cr₂O₃ подані на рис. 1. Перехід Cr₂O₃ від індивідуальної сполуки до стану наповнювача

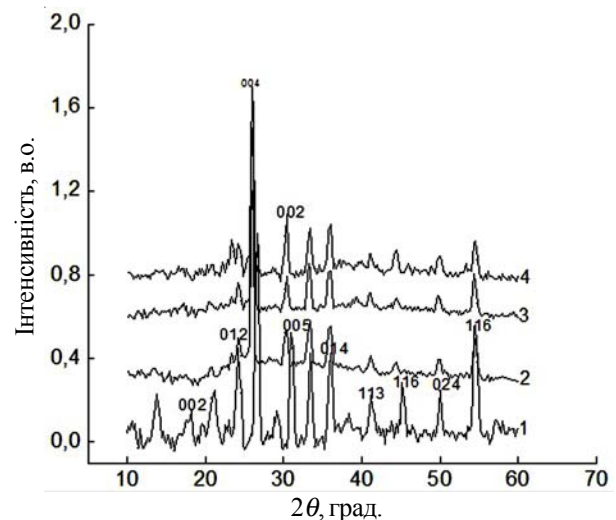


Рис. 1. Рентгенівські дифрактограми зразків: порошок Cr₂O₃ (1) та ЕП – 3% Cr₂O₃ сформованих за н.у. (2), ПМП (3) і ПЕП (4)

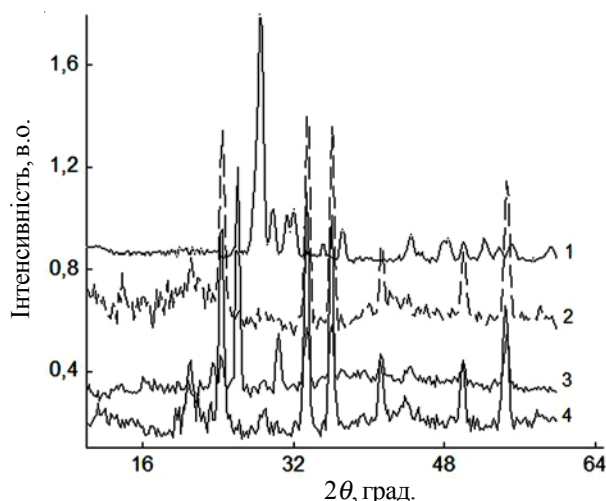


Рис. 2. Рентгенівські дифрактограми зразків: порошок Cr_2O_3 (1) та ЕП – 3% (Cr_2O_3 + ПАН), сформованих за н.у. (2), ПМП (3) і ПЕП (4)

цих зразків МК не супроводжується значними змінами кутового положення та змінами інтенсивностей головних максимумів гексагональної сингонії. Такі зміни характерні для зразків ЕП – 3% (Cr_2O_3 + ПАН) (рис. 2). Для мезокомпозиту ЕП – 3% (Cr_2O_3 + ПАН) н.у. характерно погасання рефлексів d_{022} та d_{011} , а також при зміні умов формування МК змінюється інтенсивність рефлексів d_{014} , d_{111} і d_{110} . Наслідком вказаних трансформацій структури Cr_2O_3 є поліморфний перехід гексагональної сингонії в іншу кристалічну систему для зразка ЕП – 3% (Cr_2O_3 + ПАН) пеп (криві 1, 3, 4).

У роботі [18] за результатами досліджень природи поліморфізму PbO у складі мезокомпозитів було показано, що сталі фізичні поля і ПАН підсилюють процеси конденсації та формування нової поліморфної модифікації ϕ -форми. Генеза виникнення ϕ - PbO «запускається» реакцією поліпрієднання, що супроводжує формування хімічної сітки епоксидного полімеру. З метою визначення природи цього поліморфного переходу зразки ЕП – 3% (Cr_2O_3 + ПАН) н.у. і ЕП – 3% (Cr_2O_3 + ПАН) пеп були піддані рендомізації. Тобто зразки були подрібнені на шматочки, розміром не більше $0,5 \cdot 10^{-3}$ м.

На рис. 2 наведено рентгенівські дифрактограми зразків ЕП – 3% (Cr_2O_3 + ПАН) н.у., ЕП – 3% (Cr_2O_3 + ПАН) пеп та аналогічних зразків, підданих рендомізації. Криві 2, 4 мають схожу структуру, тоді як криві 1 і 3 проявляють текстурні відмінності. Під впливом процесу реакції поліпрієднання між інтермономерами (1 моль ДГЕТФП + 0,18 моля ТЕТА) за наявності ПАН формується фронт зшивання, рух якого спричиняє текстурну орієнтацію нанорозмірних кристалітів Cr_2O_3 . З аналізу змін інтенсивностей та кутового положення певних рефлексів видно, що наявність фізичних полів, у цьому разі ПЕП, поглиблює цей процес і спонукає до поліморфізму Cr_2O_3 (рис. 2, 3).

Рентгенівська дифрактограма зразка ЕП – 3% (Cr_2O_3

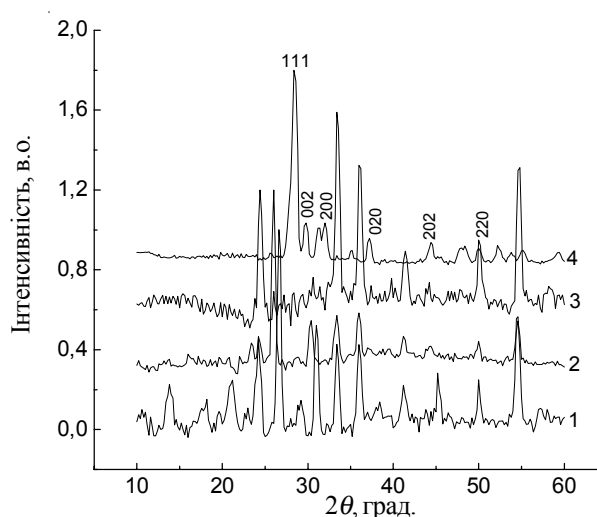


Рис. 3. Рентгенівські дифрактограми мезокомпозитів: ЕП – 3% (Cr_2O_3 + ПАН) (1, 3) та рендомізованих ЕП – 3% (Cr_2O_3 + ПАН) (2, 4), сформованих за ПЕП (1, 2) та н.у. (3, 4)

+ ПАН) пеп подібна до орторомбічної системи β -форми PbO [18, 19]. Залучення відповідних максимумів 2θ : 28,4; 31,4; 37,2; 44,4, значень індексів Мюллера hkl та виразу:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (7)$$

дало змогу визначити наближені параметри орторомбічної ґратки Cr_2O_3 у зразку ЕП – 3% (Cr_2O_3 + ПАН) пеп: $a = 5,5 \text{ \AA}$; $b = 4,8 \text{ \AA}$; $c = 5,9 \text{ \AA}$. (8)

За допомогою програмного забезпечення WinPLOTER, XPowder було виконано індексування та встановлені параметри орторомбічної ґратки нової поліморфної форми наповнювача Cr_2O_3 у ЕП – 3% (Cr_2O_3 + ПАН) пеп:

$$a = 5,58 \text{ \AA}; b = 4,82 \text{ \AA}; c = 5,98 \text{ \AA}; \quad (9)$$

$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$; $V = 160,84 \text{ \AA}^3$; $Z = 4$; групу симетрії прийнято $\text{Pmm}2$.

У результаті отримано непогану узгодженість експериментальних і розрахованих значень міжплощинних відстаней. Про це свідчать результати програмного розрахунку експериментальних масивів ($2\theta - \text{Int}$) (табл. 4). Параметри ґратки були пораховані за 17 рефлексами, фактором відповідності $Q(o, c) = 0,00108$, і це засвідчує незначну похибку відхилення експериментальних значень $d_{hkl}(o)$ від розрахованих $d_{hkl}(c)$.

Поява нової кристалічної форми β - Cr_2O_3 є результатом трансформації вихідних кристалічних форм Cr_2O_3 під впливом вище зазначених чинників формування МК.

Тому було необхідно обчислити весь масив експериментальних даних ($2\theta - \text{Int}$) для наповнювача Cr_2O_3 , мезокомпозитів ЕП – 3% Cr_2O_3 та ЕП – 3% (Cr_2O_3 + ПАН) з метою якісного визначення наявності нової сингонії у складі вище вказаних кристалічних систем.

У табл. 5 наведено результати програмного

Таблиця 4. Массив значень ($2q - \text{Int}$) для ЕП – 3% ($\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{ПАН}$) пеп для встановлення орторомбічної ґратки

№	d_o	d_c	h	k	l	Int(100	$Q(o) - Q(c)$	2θ
1	2,996	2,990	0	0	2	19,5	0,00043	29,90
2	2,5475	2,5408	0	1	2	5,5	0,00082	35,34
3	2,4150	2,4100	0	2	0	12,2	0,00072	37,30
4	1,8791	1,8764	0	2	2	9,3	0,00082	48,50
5	1,5547	1,5516	0	3	1	7,0	0,00161	59,50
6	1,8791	1,8772	1	0	3	9,3	0,00058	48,50
7	3,1401	3,1140	1	1	1	100	0,00171	28,60
8	1,7509	1,7492	1	1	3	10,1	0,00064	52,30
9	2,7946	2,7900	2	0	0	19,9	0,00042	34,00
10	2,5475	2,5284	2	0	1	5,5	0,00234	35,50
11	2,0387	2,0399	2	0	2	10,7	0,00029	44,40
12	2,4150	2,4147	2	1	0	12,2	0,00005	37,20
13	1,8791	1,8786	2	1	2	9,3	0,00016	48,40
14	1,8227	1,8238	2	2	0	8,3	0,00037	49,97
15	1,7509	1,7445	2	2	1	10,1	0,00241	52,41
16	1,5547	1,5570	2	2	2	7,0	0,00121	59,30
17	1,6626	1,6665	3	1	1	7,7	0,00161	55,06

Ваговий стандарт відхилень – 0,00108.

обчислення наявності кристалічних систем. Орторомбічна кристалічна система наявна в усіх зразках, у тому числі, і у порошку Cr_2O_3 . Про ступінь довершеності цієї кристалічної фази можна судити з кількості рефлексів N , залучених для її визначення, теоретичних і експериментальних значень фактора відповідності. За цими критеріями кристаліти гексагональної та орторомбічної систем довершені. Тоді, як кристаліти ромбоєдричної системи, як певної частини гексагональної системи, більш дефектні, оскільки її описують 7 рефлексів та $Q(o, c) = 0,00329$. Характеристики довершеності кристалічних систем Cr_2O_3 під впливом тверднення ЕП в складі ЕП – 3% Cr_2O_3 істотно погіршуються (табл. 5). Фактор наявності поля при твердненні ЕП – 3% Cr_2O_3 достатньо виражений. Це перш за все стосується ґраток гексагональної та ромбоєдричної будови. Зростання дефектності частини кристалітів вихідних (ромбоєдричної та гексагональної) систем є свідченням того, що процес формування тривимірної хімічної сітки має велике стискуjące зусилля, що передається елементам включення (нано- та мікрокристаліти Cr_2O_3).

Введений ПАН пластифікує ЕП, а також впливає на якість кристалітів гексагональної та ромбоєдричної структури. Під впливом ПМП на зразки ЕП – 3% ($\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{ПАН}$) спостерігається орієнтаційне впорядкування в кристалітних системах за рахунок докристалізації областей дефектів у Cr_2O_3 . Про це свідчать результати впливу ПМП на довершеність кристалітів Cr_2O_3 у складі ЕП – 3% ($\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{ПАН}$). Під впливом ПМП характеристики N , Q всіх кристалічних систем погіршуються (табл. 4). ПАН, як компатибілізатор пари ЕП $\leftrightarrow \text{Cr}_2\text{O}_3$, покращує взаємодію і відповідно впливає на поляризаційні процеси, що відбуваються з молекулами цих сполук під дією ПМП у процесі тверднення. Припинення впливу ПМП призведе до часткової релаксації поляризації молекул ЕП $\leftrightarrow \text{ПАН} \leftrightarrow \text{Cr}_2\text{O}_3$, і відповідно до послаблення міжмолекулярних взаємодій компонентів. У результаті відбудеться часткове розмежування органічної від неорганічної фази, і саме це сприяє погіршенню характеристик N , Q . У складі наповнювача Cr_2O_3 наявні три розміри кристалітів (6, 10, 18 нм) і це узгоджується з вище зробленим висновком про наявність у вихідному оксиді

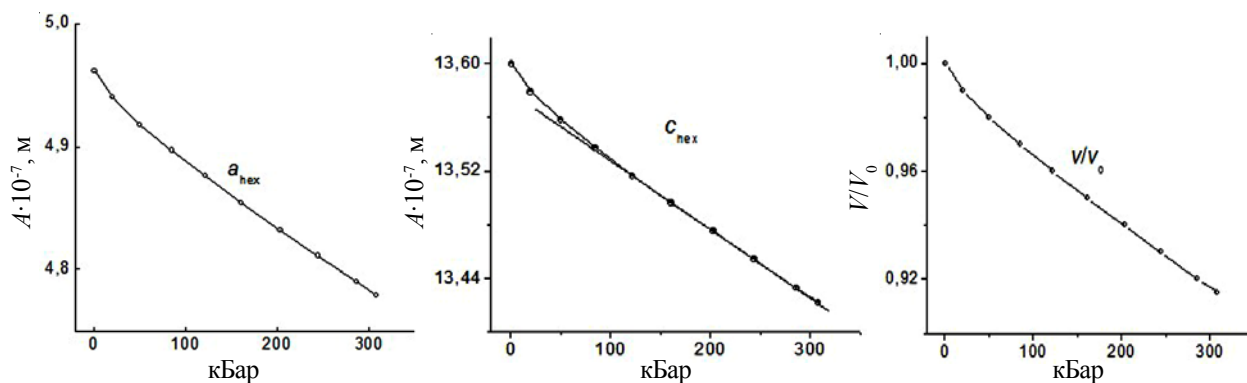


Рис. 4. Залежність зміни параметрів гексагональної ґратки Cr_2O_3 від зовнішнього тиску: a_{hex} ; c_{hex} ; V/V_0

Таблиця 5. Визначення кристалічних форм у порошку та МК, встановлених за розрахунками масивів (2θ - Int) і кристалографічних параметрів форм

Зразок	Cr ₂ O ₃					
	Сингонія					
	Гексагональна (α)		Ромбодрична		Орторомбічна (β)	
	Число рефлексів, N	Фактор відповідності, Q (a, c)	Число рефлексів, N	Фактор відповідності, Q (a, c)	Число рефлексів, N	Фактор відповідності, Q (a, c)
Cr ₂ O ₃	20	0,00164	7	0,00329	21	0,00192
ЕП – 3% Cr ₂ O ₃ н.у.	11	0,00225	5	0,00271	10	0,00222
ЕП – 3% Cr ₂ O ₃ пмп	17	0,00186	3	0,00223	18	0,00210
ЕП – 3% Cr ₂ O ₃ пеп	11	0,00152	5	0,00237	18	0,00177
ЕП – 3% (Cr ₂ O ₃ + ПАН) н.у.	14	0,00177	4	0,00346	17	0,00238
ЕП – 3% (Cr ₂ O ₃ + ПАН) пмп	19	0,00201	11	0,00230	26	0,00150
ЕП – 3% (Cr ₂ O ₃ + ПАН) пеп	8	0,00201	3	0,00330	19	0,00180

металу різних кристалічних систем. Перехід Cr₂O₃ до стану наповнювача терморектопласту призводить, як можна припустити зі зростання розмірів кристалітів і зменшення їх дисперсності, до їх часткової докристалізації під впливом формування хімічної сітки. Залучення ПМП/ПЕП до тверднення МК складу ЕП–3% Cr₂O₃ сприяє утворенню двох домінуючих розмірів кристалітів. Залучення ПАН сприяє гомогенізації розмірів кристалітів у діапазоні 10,2–13,2 нм. Цікавий розподіл кристалітів за розмірами у зразку ЕП – 3% (Cr₂O₃ + ПАН) пеп, який характеризує домінуючий стан орторомбічної сингонії, і подібний до стану порошку Cr₂O₃ (рис. 3, крива 1). З табл. 6 видно, що розмір кристалітів у зразку близький до порошку Cr₂O₃. Подані в таблиці трансформації кристалітів Cr₂O₃ (руйнація та рекристалізація) у складі хімічної сітки, що формується (зразок ЕП – 3% Cr₂O₃), та дані про зміни параметрів гексагональної ґратки з роботи [17, 20] дають змогу оцінити тиск, який накладається на кристаліти оксидів металів тривимірною сіткою, що змінюється від гелю до моноліту, величиною 25–85 кБар (рис. 4).

Зразки, що досліджуються, складаються з полімерної аморфної матриці, наповненої випадково розподіленими частинками (оксидами металів). Такі гетерогенні неупорядковані системи останнім десятиліттям привертають увагу дослідників як матеріали для

електричних та електромагнітних перетворювачів, захисту від радіочастот рамоквих елементів у мікроелектроніці та струмопровідних адгезивів. Тому вивчення характеристик провідності постійного (dc), або змінного (ac) струму визначальне для подібних конденсованих неупорядкованих матеріалів. Загалом величина провідності зростає з частотою для змінного струму, оскільки його провідність є сумою всіх ефектів дисипації включно з дійсною складовою омичної провідності, зумовленою міграцією носіїв струму також внаслідок частотних коливань діелектричних часток полімерної дисперсії [21, 22]. Дійсну частину $\sigma(\omega)$ можна вирахувати з виразу [23]:

$$\sigma(\omega) = \sigma_0 + A\omega, \quad (10)$$

де: σ_0 – провідність, що не залежить від частоти струму; A – коефіцієнт; $\omega = 2\pi f$ – кутова частота; s – показник ступеня, який часто обирають рівним 0,8.

На рис. 5а наведені залежності ac -провідності композитів, що містять оксиди металів PbO, Cr₂O₃ та CdO в координатах $\log \sigma$ vs. $\log \omega$. Провідність усіх зразків описується зростаючою лінійною функцією, яка вважається характерною для стрибкового механізму провідності [24]. На відміну від даних авторів [24], функція провідності не має плато dc -провідності. З рис. 5а видно, що ці оксиди металів проявляють інваріантність залежності $\log ac$ -провідності від умов тверднення,

Таблиця 6. Зміни кристалітів оксиду металу Cr₂O₃ у мезокомпозитах, сформованих за різних умов

Зразок	Розміри кристалітів оксидів Cr ₂ O ₃ , нм за $2\theta^\circ$											
	13,6	20,8	24,0	26,6	31,0	33,4	36,0	41,0	45,2	50,0	54,0	
Cr ₂ O ₃	6,0	5,8	7,2	10,4	10,0	10,2	10,0	7,9	12,3	18,8	10,0	
ЕП – 3% Cr ₂ O ₃ н.у.	–	–	9,5	17,1	14,3	15,2	16,2	17,6	–	20,5	20,6	
ЕП – 3% Cr ₂ O ₃ пмп	–	–	–	11,5	10,5	10,2	11,3	11,6	–	12,7	13,5	
ЕП – 3% Cr ₂ O ₃ пеп	–	–	–	11,8	16,9	10,8	12,4	–	10,1	5,4	12,5	
ЕП – 3% (Cr ₂ O ₃ + ПАН) н.у.	–	–	–	12,7	11,7	10,2	12,2	11,6	–	12,1	13,2	
ЕП – 3% (Cr ₂ O ₃ + ПАН) пмп	–	–	10,4	–	–	11,2	11,1	8,5	–	14,6	10,3	
ЕП – 3% (Cr ₂ O ₃ + ПАН) пеп	–	–	–	4,6	5,7	–	14,6	–	11,6	9,5	6,5	

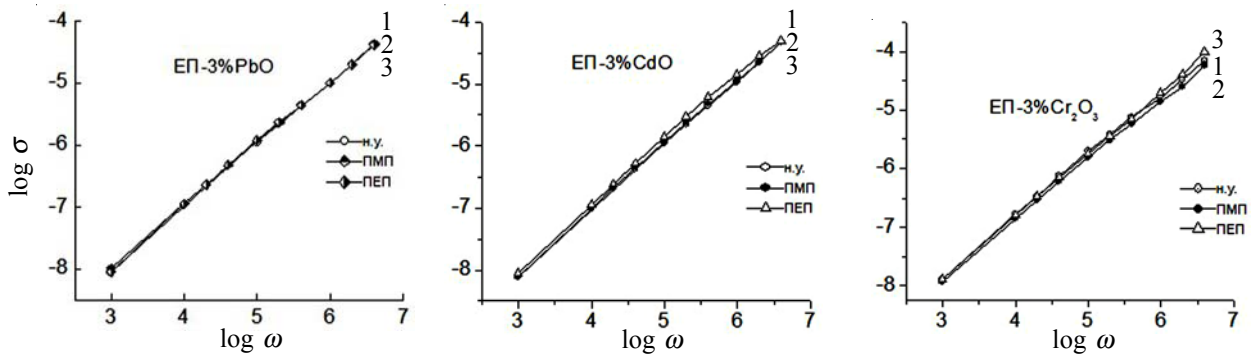


Рис. 5а. Залежність ac -провідності композитів від частоти струму, сформованих за н.у. (1); ПМП (2) та ПЕП (3)

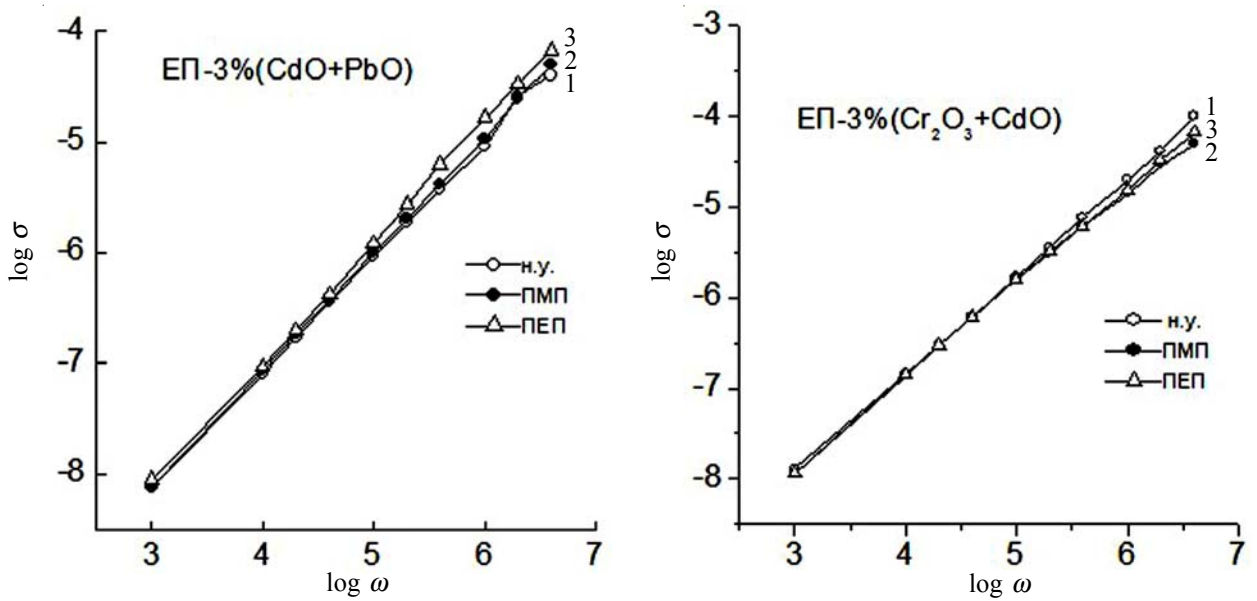


Рис. 5б. Залежність ac -провідності композитів від частоти струму, сформованих за: н.у. (1); ПМП (2); ПЕП (3)

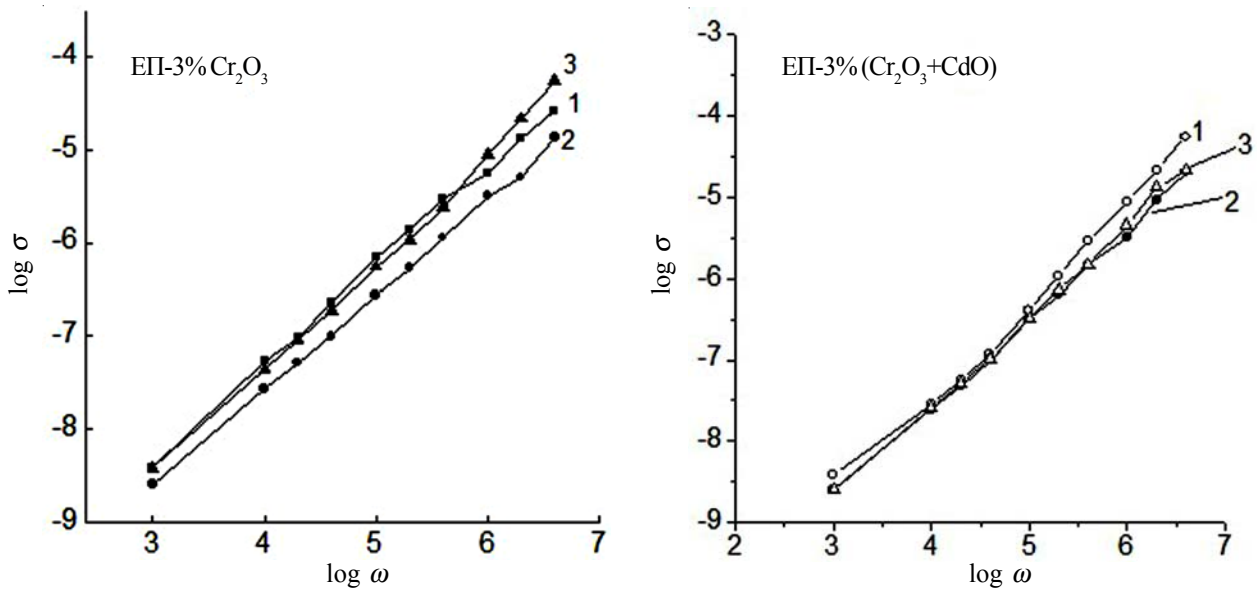


Рис. 5в. Залежність ac -провідності структурної частки (МК, ЕПн.у.) композитів, сформованих за н.у. (1); ПМП (2) та ПЕП (3)

незначну дисперсність провідності, характерну для МК на основі CdO та Cr₂O₃. Це, на нашу думку, пов'язано з впливом електронної конфігурації атомів Cd і Cr, які належать до групи *d*-металів, тоді як Pb не є перехідним металом. Іншим фактором впливу на вказані відмінності функцій *ac*-провідності МК цих оксидів металів є відмінність самих металів в оксидах за кислотно-основними властивостями [25]. Виходячи з цих особливостей оксидів металів були очікування відмінностей *ac*-провідності мезокомполімерів, утворених із сумішей оксидів металів, таких як (Cr₂O₃ + CdO) та (Cr₂O₃ + PbO). Відмінності провідності зразків на рис. 5а, б не можна назвати дуже різкими, але вони цілком обґрунтовано дають змогу зробити такі висновки: по-перше, механізм провідності не змінився і по-друге, порівняння провідності МК складу ЕП – 3% PbO, якому не притаманні будь-які її зміни з ЕП – 3%(Cr₂O₃ + PbO) або ЕП – 3% (Cr₂O₃ + CdO), показують, що провідність різна і це треба віднести на рахунок парних взаємодій (контактів) оксидів металів за умов стискання наповнювачів при формуванні тривимірної хімічної сітки ЕП з впливом інших зовнішніх чинників (див. вище).

Раніше було використано термін гетерогенні неупорядковані системи до цих МК, розуміючи при цьому, що їх гетерогенність складається з поліепоксидної матриці топологічної структури, диспергованих у неї частинок оксидів металів і міжфазних шарів, які виникають на межі органічної та неорганічної фаз. Слід додати гетерогенність, яка формується впливом зовнішніх фізичних полів, які діють не тільки на континуум молекул ЕП та їх полярних диполів, а й на міжфазні шари «матриця – оксид металу» та на самі оксиди, які є лігандами і активно взаємодіють з полем. Отже, маємо багаторівневу систему зв'язків елементів структури з різними ступенями свободи в МК. Зрозуміло, якщо з провідності МК екстрагувати (виокремити) провідність ЕП, то буде отримана її оціночна частка, яка може характеризувати *ac*-провідність, що припадає на оксиди металів і перехідні шари, утворені з залученням усіх раніше зазначених чинників.

На рис. 5б наведено результативні криві провідності вказаних множин $\{\sigma_{ac,МКi}\} - \{\sigma_{ac,ЕП}\}$, з яких видно, зразки мезокомполімеру ЕП – 3% Cr₂O₃ утворюють паралельні лінії залежності провідності, що, відповідно до [24], характерно для зразків, що відрізняються складом або температурними умовами приготування. У цьому разі провідність зразка, сформованого в постійному магнітному полі, менша у всьому діапазоні частот змінного струму в порівнянні зі зразками за інших умов тверднення. Криві *ac*-провідності зразка ЕП – 3% (Cr₂O₃ + CdO) проявляють іншу залежність $\log\sigma$ vs. $\log\omega$ а саме в низькочастотній частині спектра всі зразки характеризуються майже тотожною лінійною поведінкою, але в області $\log\omega \sim 4,6$ стається перегин провідності всіх зразків, але найбільше виражено відхилення від закономірного

ходу, притаманне зразку, сформованому за нормальних умов. На цьому етапі важко дати однозначну трактовку змін відхилення провідності вказаних мезокомполімерів, але зрозуміло, що маємо справу з гетерогенністю перехідних шарів, утворених взаємодією складових за наявності фізичних полів.

Висновки.

Отже, порівняння масивів густини $\{\rho_i\}$ встановлює, що адитивні значення є більшими за експериментальні і це закономірно, оскільки наповнювачі, що введені до складу епоксидного полімеру, збільшують вільний об'єм композитів і відповідно зменшують щільність пакування і густину зразків. Результати вимірювання густини епоксиолімеру та мезокомполімерів на основі певного оксиду металу та ПАН за різних умов отверднення вперше засвідчили чутливість реакційноздатної суміші ДГЕДФП-А + ТЕТА до умов отверднення у фізичних полях, що позначилось на густині поліепоксиду.

Зменшення $\Delta\rho_p$ для всіх зразків ЕП – 3% (MeO + ПАН) порівняно з ЕП-3%MeO незалежно від передісторії тверднення, на нашу думку, пов'язано зі зростанням вільного об'єму композиту внаслідок розширення міжмолекулярних зв'язків між складовими ЕП \leftrightarrow MeO (I) і MeO \leftrightarrow ЕП \leftrightarrow ПАН (II). Поява ПАН у зразках композитів завжди зумовлює зменшення $\Delta\rho_p$, незалежно від умов тверднення композиту, і цей результат дуже важливий, оскільки дає змогу прогнозовано змінювати густину мезокомполімеру в інтервалі 1–20 %.

Визначені параметри орторомбічної ґратки нової кристалічної форми Cr₂O₃, сформованої у мезокомполімері складу ЕП – 3% (Cr₂O₃ + ПАН) пеп: $a = 5,58 \text{ \AA}$; $b = 4,82 \text{ \AA}$; $c = 5,98 \text{ \AA}$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$; $V = 160,84 \text{ \AA}^3$; $Z = 4$. Вплив ПАН на розміри кристалітів орторомбічної структури спостерігається, але як тенденція. Порівняння впливу полів на тверднення МК сімейства II вказує на ефективність орієнтаційного впорядкування в кристалітних системах усіх типів під впливом ПМП за рахунок рекристалізації областей дефектів у кристалічній складовій Cr₂O₃. Наповнення терморектопласту порошком Cr₂O₃ приводить до зростання розмірів кристалітів і зменшення їх дисперсності за рахунок часткової докристалізації кристалітів під впливом формування хімічної сітки (10 і 20 нм). Ця трансформація кристалітів Cr₂O₃ (руйнація і рекристалізація) у складі хімічної сітки та зміна параметрів гексагональної ґратки під зовнішнім тиском дають змогу оцінити внутрішній тиск величиною 25–85 кБар, що накладається на кристаліти оксидів металів тривимірною сіткою при її зміні від гелю до моноліту.

Залежності *ac*-провідності МК на основі оксидів PbO, Cr₂O₃ та CdO в координатах $\log\sigma$ vs. $\log\omega$ описується зростаючою лінійною функцією, яка вважається характерною для стрибкового механізму провідності. МК на основі PbO проявляють інваріантність залежності

log α c-провідності від умов тверднення, тоді як незначна дисперсність провідності від умов та складу характерна для МК на основі CdO та Cr_2O_3 .

Автори роботи висловлюють вдячність співробітникам Центру Колективного користування науковими приладами для теплофізичних досліджень та

аналізу за доброзичливе сприяння у дослідженні та обговоренні результатів цієї роботи.

А також Д. Мартіну, Д. Родригес-Карвахаль за отримання дозволу на використання програмного забезпечення X Powder і WinPLOTTER.

Література

1. Віленський В.О., Демченко В.Л. // Полімерн. журн. – 2008. – **30**, № 2. – С. 133 – 140.
2. Віленський В.О., Демченко В.Л. // Наукові вісті. – 2009. – №1. – С.227 – 232.
3. Віленський В.О., Демченко В.Л. // Журн. фіз. досліджень. – 2010. – **14**, № 1. – С. 1401.
4. Віленський В.О., Бардадим Ю. В., Юрженко М.В., Загорний М.М. // Полімерн. журн. – 2012, – **34**, №4. – С. 382 – 386.
5. Бардадим Ю.В., Віленський В.О., Гомза Ю.П., Керча Ю.Ю. // Доп. НАН України. – 2014. – № 1. – С. 63 – 71.
6. Віленський В.О., Керча Ю.Ю., Гончаренко Л.А., Демченко В.Л. // Доп. НАН України. – 2012. – № 4. – С. 128 – 137.
7. Виленский В.А. Постоянные магнитные и электрические поля как факторы влияния на фазовые процессы в гетерогенных полимерных системах / Фазовые процессы в гетерогенных полимерных системах. – Киев: Наук. думка, 2012. – 157. – 186 с.
8. Пат. 56201 Україна, МКВ⁷ Полімерна композиція для захисту від рентгенівського випромінювання / Віленський В.О., Гончаренко Л.А., Керча Ю.Ю., Віленська Л.М. – Опубл. 2003. – Бюл.2.
9. Бардадим Ю.В., Віленський В.О., Бойко В.В., Дмитрієва Т.В., Бортницький В.І. // Полімерн. журн. – 2014. – **34**. № 2. – С. 146 – 153.
10. Пат. 61–266435 Японія, МКИ⁵ С 08 G 73/00, Н 01 L 29/28. Способ получения тонких пленок токопроводящих органических полимеров / Тамура Сёхэй. – Опубл. 26.11.86.
11. Липатов Ю.С., Шилов В.В., Гомза Ю.П. Рентгенографические методы изучения полимерных систем. – Киев: Наук. думка, 1982. – 296 с.
12. Миркин Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. – М.: Гос. изд-во физ.-мат. наук, 1961. – 863 с.
13. Віленський В.О. // Доп. НАН України. – 1996. – № 12. – С. 142 – 147.
14. Newnham R.E., Haan Y.M. // Zeitschrift fur Kristallographie. – 1962. – 117. – P. 235 – 237.
15. Tilley R.J. Crystals and Crystal Structures. – John Wiley and Sons, 2006. – 360 p.
16. Lewis G.K., Drickamer H.G. // JZZiet. Kristallogr. – 1967. – 125. – PP. 377 – 403.
17. Finger L.W., Hazen R.M. // J. Appl. Phys. – 1980. – 51. – PP. 5362 – 5367.
18. Віленський В.О., Бардадим Ю.В., Гомза Ю.П., Керча Ю.Ю. // Доп. НАН України. – 2014. – **10**. – С. 69 – 75.
19. Kay M.I. // Acta Cryst. – 1961. – **14**. – P. 80.
20. Roldunghin V.I., Vysotskii V.V. // Progress in Organic Coatings. – 2000. – **39**. – P. 81 – 100.
21. Dyre J.C., Schrueder T.B // Reviews of Modern Physics. – 2000. – **72**. – P. 873 – 892.
22. Hippel A.R. Dielectrics and Waves. – Boston: Artech, 1995. – 300 p.
23. Kremer F., Schonhals A. Broadband dielectric spectroscopy. – Berlin: Springer, 2003. – 729p.
24. Schroder T. B., Dyre Jeppe C. // Physical Review Letters. – 2008. – **4**. – p. 101.
25. Cotton F.A., Wilkinson G. Advanced Inorganic Chemistry. – New York: Wiley Interscience, 1980. – 1401 p.

Надійшла до редакції 12 лютого 2015 р.

Композиты на основе полиэпоксида, оксидов металлов и полианилина, отвержденные в постоянных физических полях: структура, плотность и *ac*-проводимость

В.А. Виленский¹, Ю.В. Бардадым¹, Ю.П. Гомза¹, Ю.Ю. Керча¹, А.П. Позний², М.М. Загорый²

¹Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины
48, Харьковское шоссе, Киев, 02160, Украина

²Институт проблем материаловедения им. И.М. Францевича НАН Украины
3, ул. Кржижановского, Киев, 03142, Украина

*Проведено исследование плотности мезокомпозитов состава ЭП; ЭП – 3% MeO и ЭП – 3% (Me^IO + Me^{II}O) в зависимости от условий отверждения. Селективное влияние ПМП/ПЭП на величину $\Delta\rho_{MK}$ определяется различием взаимодействий систем ЭП \leftrightarrow MeO и MeO \leftrightarrow ЭП \leftrightarrow ПАН с физическими полями. Установлена корреляция плотности МК с плотностью металла наполнителя Me_r. Анализ изменений величины $\Delta\rho_i$ в массиве образцов МК показывает эффективность влияния ПМП на формирование плотности полимерной матрицы. С использованием программных продуктов Xrowder и WinPLOTER выполнено индексирование орторомбической ячейки Cr₂O₃. Методом проб и ошибок определены параметры новой кристаллической фазы Cr₂O₃: $a = 5,58 \text{ \AA}$; $b = 4,82 \text{ \AA}$; $c = 5,98 \text{ \AA}$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$; $V = 160,84 \text{ \AA}^3$; $Z = 4$, сформированной в мезокомпозите состава ЭП – 3% (Cr₂O₃ + ПАН)_{ПЭП}. Использование формулы Шеррера с $k = 1$ посчитаны размеры кристаллитов порошка Cr₂O₃, а также как наполнителя МК разных составов и условий отверждения. Установлено что в составе порошка Cr₂O₃ присутствуют кристаллиты трех размеров. При введении Cr₂O₃ в состав терморектопласта происходит увеличение размеров его кристаллитов, уменьшение их дисперсности и частичная рекристаллизация. Привлечение ПМП/ПЭП к отверждению МК состава ЭП – 3% Cr₂O₃ способствует образованию двух доминантных размеров кристаллитов 10,2 – 13,2 нм. Исследована *ac*-проводимость МК в зависимости от ω тока. Для всех МК характерно резкое возрастание проводимости на ~ 3 порядка в диапазоне частот 10²–10⁵ Гц и поступательное насыщение σ_{ac} в высокочастотной области. Это подтверждает, что первая часть проводимости связана с проявлением прыжкового механизма переноса электронов в диэлектрической матрице, что присуще упорядоченным и неупорядоченным системам. По результатам исследования сделан вывод о смене механизма переноса носителей тока с прыжкового на зонный в МК состава ЭП – 3% (Cr₂O₃ + ПАН), отвержденного в ПМП.*

Ключевые слова: постоянное электрическое поле, постоянное магнитное поле, кристаллическая структура, орторомбическая ячейка, *ac*-проводимость.

Composites on the base of epoxy polymer metal oxides and polyaniline, cured in constant physical fields: structure, density and ac-conductivity

V.O. Vilensky¹, Y.V. Bardadym¹, Y.P. Gomza¹, Y.Y. Kercha¹, A.P. Pozniy², M.M. Zagorny²

¹Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine

48, Kharkivske shose, Kyiv, 02160, Ukraine

²Institute Problem of Material Science named I. M. Francevich NAS of Ukraine

3, Krjijanovsky str., Kyiv, 03142, Ukraine

The mesocomposites density of content EP – 3% MeO, EP – 3% MeO and EP – 3% (Me^IO + Me^{II}O) in dependence of conditions creation had been carried out. Selective influence of constant magnetic fields (CMF) or constant electrical fields (CEF) upon D_{MC} determined by difference in interaction between systems EP « MeO and MeO EP « PAn and physical fields was established. Correlation between density MC and metal filler Me_i also was established. Analysis of $\Delta\rho$ changes in array of specimens MC had shown the effective using of CMF upon forming polymer matrix density. Use of software products X Powder and WinPLOTTER fulfilled autoindexing of orthorhombic cell of Cr_2O_3 and trial-and-error procedure was defined parameters of new crystal structure of Cr_2O_3 : $a = 5,58 \text{ \AA}$; $b = 4,82 \text{ \AA}$; $c = 5,98 \text{ \AA}$; $a = b = c = 90^\circ$; $V = 160,84 \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, which formed in mesocomposites by constitution EP – 3%(Cr₂O₃ + PAn)cef. Using of Scherrer' expression with $k=1$ were calculated dimensions of crystallites for powder Cr_2O_3 and as filler of MC for different constitution and conditions of cured. Was established, in powder content are present crystallites of three dimensions. Introduction of Cr_2O_3 into thermoset lead to grow of it dimensions, decrease theirs dispersion and partial recrystallization. Involving of CMF/CEF to cured of MC by constitution EP – 3% Cr_2O_3 promote formation of dominant dimension of crystallite: 10,2 – 13,2 nm. Ac-conductivity of MC in dependence of ω alternating current had studied. For all MC are typical sharp increase of conductivity up 3 degree in frequency range $10^2 - 10^5 \text{ Hz}$ and steadily satiation of σ_{ac} in high frequency range. These confirm that first part is connecting with manifestation of hopping electron conductivity in dielectric matrix what inherent to ordered and disordered systems. On the results of studies make conclusion about changing of mechanisms' charge transfer from hopping to zonal.

Key words: constant magnetic fields, constant electric fields, crystalline structure, orthorhombic cell, ac-conductivity.