

СТРУКТУРА І ТЕРМОДЕФОРМАЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ ГІБРИДНИХ КОМПОЗИТІВ ПОЛІМЕР–МАГНЕТИТ

І. Є. ОПАЙНИЧ¹, О. І. АКСІМЕНТЬЄВА¹, В. П. ДЬЯКОНОВ^{2,4}, С. ПЄХОТА²,
Я. УЛАНСЬКИЙ³, П. Ю. ДЕМЧЕНКО¹, А. М. УКРАЇНЕЦЬ¹

¹ Львівський національний університет ім. Івана Франка;

² Інститут фізики Польської академії наук, Варшава;

³ Технічний університет, Лодзь, Польща;

⁴ Донецький фізико-технічний інститут ім. Галкіна НАН України

Вивчено структуру, мікротвердість і термомеханічні властивості гібридних композитів полі(стирен-бутилакрилат)–магнетит, отриманих методом суспензійної полімеризації. Встановлено, що гранули композитів не схильні до агрегування і мають сферичну форму. За допомогою раманівської спектроскопії виявлено, що під час синтезу гібридного композиту одночасно з інкапсуляцією частинок магнетиту полімерними оболонками відбувається адсорбція магнетиту на поверхні гранул композиту. Знайдено оптимальну область вмісту магнетиту (6,3...9,0%), де зафіксовано ущільнення композитів і підвищення механічної міцності, температур скловання і течіння.

Ключові слова: магнетит, полі(стирен-бутилакрилат), композит, структура, мікротвердість.

Полімерні магнетні матеріали все більше зацікавлюють завдяки використанню у найсучасніших технологіях. Гнучкість, малі втрати під час перемагнечування, здатність до утворення плівок, мала питома вага зумовлюють важливу їх роль у різноманітних галузях [1, 2].

Разом з детальним вивченням молекулярних полімерних магнетиків [3] велику увагу сьогодні приділяють гібридним полімермагнетним системам [4–6]. Проте, незважаючи на активний пошук магнетовмісних полімерних композитів, питання взаємозв'язку їхніх механічних властивостей, складу і структури залишається до кінця не з'ясованим. Нижче вивчено структуру і механічні (мікротвердість) та термомеханічні властивості полімермагнетних композитів, синтезованих на основі кополімеру стирен-бутилакрилат та магнетиту високого ступеня дисперсності.

Експериментальна частина. Вискодисперсний магнетит (Fe_3O_4) синтезували шляхом лужного гідролізу солей феруму (II) і феруму (III). Водну суспензію синтезованого магнетиту стабілізували олеатом натрію (OlNa) [7]. Магнетовмісні полімерні композити одержували в умовах суспензійної кополімеризації стирену (Ст) з бутиловим ефіром акрилової кислоти (БА) у масовому співвідношенні 85:15 за наявності пероксиду бензоїлу та персульфату амонію як ініціаторів полімеризації і крохмалю – як стабілізатора суспензії. Як магнетовмісний інгредієнт суспензійної полімеризації використовували синтезований вискодисперсний магнетит, який вводили в реакційну суміш у вигляді водної суспензії і змінювали його вміст від 0,8 до 16 mass.%. Концентрацію магнетиту визначали в перерахунку на 100 g мономерної фази. Полімеризували за температур 65...80°C упро-

довж 8...10 h. Отриманий продукт виділяли, промивали багатократно водою і висушували до постійної маси при 60°C. Одержували високодисперсний порошок з питомою густиною від 1,05 до 1,18 g/cm³.

Для рентгенівського порошкового дифракційного аналізу (XRD) використовували автоматичний дифрактометр DRON-2.0M (геометрія Бреґга–Брентано, $\theta/2\theta$ -сканування; FeK _{α} -випромінювання). Кристалічну структуру визначали методом Рітвельда за програмою FullProf.2k [8]. Для мікроструктурного аналізу і визначення середнього розміру кристалітів застосовували спрощені методи інтегрування [9]. Інструментальне розширення встановлювали, використовуючи сполуку Al₂O₃ як еталон.

Структуру композитів вивчали за допомогою раманівської спектроскопії на спектроскопі фірми Jobin Yvon (модель T64000), з'єднаному з оптичним мікроскопом фірми Olympus. Всі спектри отримали за збудження зразків лазером Ar (LEXEL) з довжиною хвилі 514,5 nm. Оптимальна вихідна потужність лазера 10 mW.

Деформаційні властивості композитів оцінювали за граничною мікротвердістю ($F_{\infty} \cdot 10^{-8}$, N/m²), визначеною за методом Хепплера [10] на спресованих циліндричних зразках, вимірюючи глибину проникнення конуса (S , cm) під різним навантаженням (G , N). За максимумом на кривих залежності мікротвердості від навантаження $F = f(G)$ визначали граничну мікротвердість (F_{∞}). Похибка вимірювань не перевищувала 5%. Мікротвердість розраховували за формулою

$$F = \frac{4G \cdot 10^4}{\pi(S + 0,02)^2}.$$

Термомеханічні властивості композитів досліджували як зміну деформації (ϵ , %) в умовах одновісного стиснення циліндричних зразків за одночасного нагріву (2°C/min) та дії навантаження (1 kg) [11]. Питому густина композитів визначали пікнометричним методом [12].

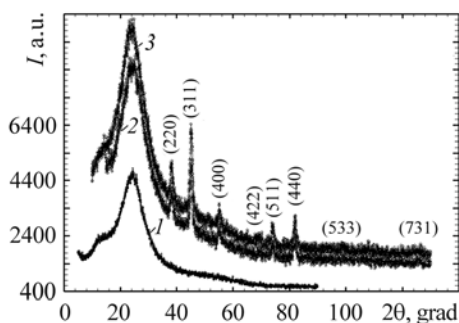


Рис. 1. Порівняння рентгенівських порошкових дифрактограм кополімеру (1) та нанокompозитів Fe₃O₄–кополімер (2, 3) за вмісту магнетиту 12,4 (2) і 13,3% (3). Піки з індексами hkl на кривих 2 і 3 вказують на присутність кубічної фази Fe₃O₄.

Fig. 1. Comparison of XRD powder patterns of copolymer (1) and Fe₃O₄–copolymer nanocomposites (2, 3) at magnetite content 12.4 (2) and 13.3% (3). Peaks with hkl on curves 2 and 3 indicate the presence of the cubic phase Fe₃O₄.

Результати і обговорення. Для вивчення структури магнетиту та полімерних композитів, які містять магнетит, застосували метод порошкової рентгенівської дифракції. Дифрактограми вказують на присутність у магнетиті кубічної фази Fe₃O₄ зі структурою MgAl₂O₄ типу шпінелі [13], просторова група Fd-3m, параметр ґратки $a = 8,3490(3)$ Å. За результатами мікроструктурного аналізу вдалося обчислити середній розмір зерен Fe₃O₄ на рівні $75,5 \pm 7,3$ Å. Параметр ґратки a кубічної фази Fe₃O₄ приблизно однаковий у межах стандартного відхилення, але для зразків композиту має вищі значення (табл. 1). Важливий факт, що середній розмір гранул композиційних зразків є більшим, ніж гранул зразків Fe₃O₄, отриманих за відсутності кополімеру. Дифракційні піки кубічної фази Fe₃O₄ з малою інтенсивністю (наприклад, (222), (620), (622), (444), (642)) прак-

тично не проявляються на порошкових дифрактограмах зразків (рис. 1). Це можна пояснити формуванням нанокompозиту зі структурою магнетиту, інкапсульованого полімерними оболонками.

Таблиця 1. Результати рентгенівського дослідження композитів Fe₃O₄–кополімер (Ст-БА)

Зразок	Вміст магнетиту, mass. %	Параметр ґратки <i>a</i> , Å	Середній розмір зерен*, Å
Fe ₃ O ₄	100	8,3479(17)	75,5 ± 7,3
Fe ₃ O ₄ –кополімер	10	8,345(2)	102,0 ± 9,5
Fe ₃ O ₄ –кополімер	12,4	8,3491(12)	111,1 ± 1,8
Fe ₃ O ₄ –кополімер	13,3	8,351(3)	98,7 ± 12,8
Fe ₃ O ₄ –OINa	99	8,3490(3)	89,4 ± 5,7

*Розмір доменів когерентного розсіювання; приблизний середній розмір зерен.

Натомість, наночастинки мають тенденцію до агломерації (злипання) через їхню підвищену здатність до електростатичної або/і Ван-дер-Ваальсової взаємодії зі збільшенням площі поверхні [2]. Під час суспензійної кополімеризації Ст і БА у присутності поверхнево-активних речовин формуються полімерні гранули сферичної форми (мікросфери) [6, 14]. З підвищенням вмісту магнетиту понад 10% розмір гранул зменшується (рис. 2).

Відомо, що полімерні наносфери мають здатність адсорбувати навколо своєї поверхні сусідні наночастинки [2, 15]. Ймовірно, що за концентрацій магнетиту, вищих за 10%, частина неінкапсульованого магнетиту адсорбується на поверхні полімерної оболонки гранул, що веде до їх відштовхування і утворення одноріднішого композиту.

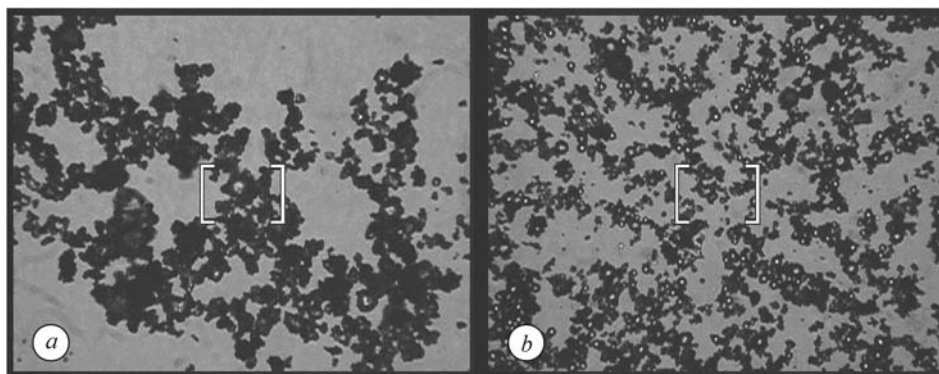


Рис. 2. Зображення частинок дисперсних композитів полі(Ст-БА)–магнетит за вмісту магнетиту 8,6 (а) і 12,4 (b) mass. %.

Fig. 2. Microscopy images of the dispersive composites poly(St-BA)–magnetite at the different content of magnetite 8.6 (a) and 12.4 (b) mass. %.

Згідно з даними спектроскопії комбінаційного розсіювання (рис. 3), практично всі зразки полімермагнетних композитів мають раманівські зсуви, характерні для кополімеру (Ст-БА) і магнетиту в полімерному середовищі. Однак за відносно високих вмістів магнетиту у раманівських спектрах основа піку в області хвильових чисел $\tilde{\nu} = 1590...1595 \text{ cm}^{-1}$ розширюється (див. вставку на рис. 3), що характерно для неінкапсульованого магнетиту [16]. В низькочастотних раманівських спектрах в межах $275...300 \text{ cm}^{-1}$ виявлено область, властиву магнетиту,

що вказує на його присутність на зовнішній оболонці гранул синтезованого композиту. Отже, за високих вмістів магнетиту в реакційному середовищі одночасно з інкапсуляцією неорганічних частинок полімерними оболонками відбувається адсорбція магнетиту на поверхні інкапсульованих частинок.

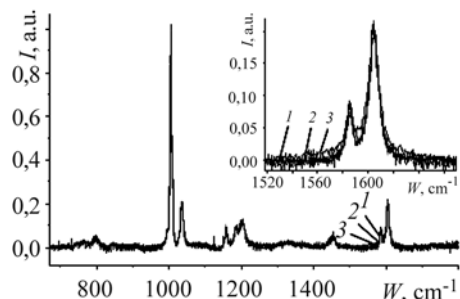


Рис. 3. Раманівські спектри гібридних нанокompозитів полі(Ст-БА)–магнетит за вмісту магнетиту 6,3 (1); 9,5 (2); 12,4 (3) mass.%.

Fig. 3. Raman spectra of the hybrid nanocomposites poly(St-BA)–magnetite at the magnetite content 6.3 (1), 9.5 (2), 12.4 (3) mass.%.

Встановлено, що магнетит як дисперсний наповнювач у полімерній матриці впливає на весь комплекс термодформаційних властивостей композитів (табл. 2), зокрема, на їхню мікротвердість. За малого вмісту Fe_3O_4 (0,8...1,9%) гранична мікротвердість композитів F_∞ дещо менша, ніж зразка кополімеру (Ст-БА) без неорганічної фази. Зі збільшенням його вмісту до 6,3...8,0% значення F_∞ зростає більше як на третину. З подальшим ростом концентрації наповнювача значення граничної мікротвердості знову знижується (табл. 2). Це свідчить про оптимальний вміст наповнювача 6,3...9,0 mass.%, що призводить до ущільнення композиту і підвищення міцності.

Таблиця 2. Мікротвердість і питома густина композитів полімер–магнетит

Вміст Fe_3O_4 , mass.%	Питома густина, g/cm^3	Граничне навантаження G , N	Мікротвердість $F_\infty \cdot 10^{-8}$, N/m^2
0	1,003	28	2,45
0,8	1,025	24	2,28
1,2	1,035	28	2,26
1,9	1,041	29	2,30
6,3	1,102	41	2,90
6,4	1,105	42	3,03
7,5	1,112	45	3,89
8,0	1,121	37	2,68
9,5	1,135	36	2,75
12,4	1,250	36	2,6

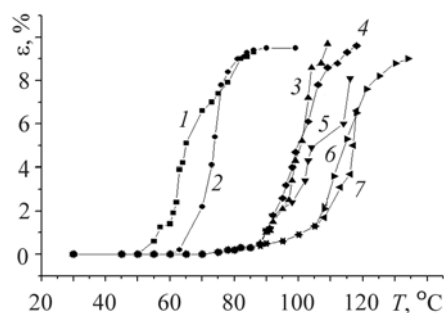
Дослідження термомеханічних властивостей кополімеру та зразків гібридних композитів з різним вмістом магнетиту показало, що за концентрації неорганічної фази 4,7...8,2 mass.% підвищуються температура скловання (T_g) і температура течіння композитів порівняно з кополімером (Ст-БА) (рис. 4), тобто магнетит у вказаних концентраційних межах значно поліпшує міцність полімерної матриці, зберігаючи при цьому її здатність до термопластичної деформації.

Отримані результати дають підставу вважати, що під час суспензійної кополімеризації стирену і бутилакрилату за наявності високодисперсного магнетиту полімерна оболонка інкапсулює мікрочастинки магнетиту. За концентрації маг-

нетиту вище 10 mass.% водночас з інкапсуляцією може протікати адсорбція магнетиту на поверхні гранул композиту, про що свідчать раманівські спектри. Питомою густиною композитів при цьому зростає (табл. 2). Можна припустити, що після введення дисперсного магнетиту у полімерну матрицю формується коагуляційна сітка, вузлами якої є частинки наповнювача [17]. Якщо концентрація наповнювача виходить за певні межі, то він відіграє роль розпушувача і щільність упаковки зразка зменшується, що добре узгоджується з результатами визначення граничної мікротвердості.

Рис. 4. Термомеханічні криві композитів кополімер (Ст-БА)–магнетит. Вміст магнетиту, mass. %: 1 – 0; 2 – 2,7; 3 – 4,7; 4 – 6,8; 5 – 7,4; 6 – 8,2; 7 – 10,9.

Fig. 4. Thermomechanical curves of copolymer (St-BA)–magnetite composites. Magnetite content, mass. %: 1 – 0; 2 – 2.7; 3 – 4.7; 4 – 6.8; 5 – 7.4; 6 – 8.2; 7 – 10.9.



ВИСНОВКИ

Встановлено, що вплив концентрації високодисперсного магнетиту на структуру і термодформаційні властивості його композитів з кополімером (Ст-БА) немонотонний. За вмісту 6,3...9,0 mass.% Fe_3O_4 у композитах підвищується міцність, температури скловання і течіння, що зумовлено підсилювальною дією неорганічного наповнювача. За високих вмістів магнетиту (понад 10%) одночасно з інкапсуляцією магнетитних наночастинок полімерними оболонками відбувається адсорбція магнетиту на поверхні гранул, що спричиняє розпушування структури і втрату міцності композитів.

РЕЗЮМЕ. Изучена структура, микротвердость и термомеханические свойства гибридных композитов поли(стирен-бутилакрилат)–магнетит, полученных методом суспензионной полимеризации. Показано, что гранулы композитов не склонны к агрегированию и имеют сферическую форму. С помощью рамановской спектроскопии установлено, что в процессе синтеза гибридного композита одновременно с инкапсуляцией частичек магнетита полимерными оболочками происходит его адсорбция на поверхности гранул композита. Выявлена оптимальная область содержания магнетита (6,3...9,0%), где наблюдается уплотнение композитов и повышение их прочности, температур стеклования и течения.

SUMMARY. The structure, microhardness and thermo-mechanical properties of the hybrid composites of magnetite and poly(styrene-butylacrylate)–magnetite obtained by suspension polymerization method were studied. It was shown that grains of the composites are not aggregated and characterized by spherical shape. By means of Raman spectroscopy it was established that in the process of composite synthesis simultaneously with encapsulation of magnetite particles by polymer shells adsorption of magnetite on the surface of grains takes a place. It found the optimal interval of magnetite content (6.3–9.0%), which provides a compacting of composites and increasing of their mechanical hardness, glass transition and flow temperature.

Роботу частково підтримало Міністерство науки і вищої освіти Польщі. Грант № 507 492438.

1. *Superparamagnetic Fe_2O_3 Beads–CdSe/ZnS Quantum Dots Core – Shell Nanocomposite Particles for Cell Separation* / D. Wang, J. He, N. Rosenzweig, Z. Rosenzweig // *Nanoletters.* – 2004. – 4, № 3. – P. 409–413.
2. *Preparation of magnetic nanoparticles by the use of self-assembled fluorinated oligomeric aggregates. A new approach to the dispersion of magnetic particles on poly(methyl metha-*

- crylate) film surface / H. Sawada, H. Yoshioka, T. Kawase et al. // *J. Fluorine Chem.* – 2005. – **126**. – P. 914–917.
3. *Temperature-induced change in the ESR spectrum of the Fe³⁺ ion in polyaniline* / V. N. Vasyukov, V. P. Dyakonov, V. A. Shapovalov et al. // *Low Temperature Physics.* – 2002. – **26**, № 4. – P. 265–269.
 4. *Zhang Z. and Wan M. Nanostructures of polyaniline composites containing nano-magnet* // *Synth. Metal.* – 2003. – **132**. – P. 205–212.
 5. *Electrical and magnetic properties of the Fe₃O₄-polyaniline nanocomposite pellets containing DBSA-doped polyaniline and HCl-doped polyaniline with Fe₃O₄ nanoparticles* / W. Xue, K. Fang, H. Qiu et al. // *Ibid.* – 2006. – **156**. – P. 506–509.
 6. *Polymer Assisted Fabrication and Properties of Nanocomposites with Non-Aggregated Magnetic Particles* / I. Ye. Opainych, O. I. Aksimentyeva, H. Szymczak et al. // 5th Int. Workshop on Functional and Nanostructured Materials. 31 August – 6 Sept. 2008, L'viv, Ukraine. – Abstract Book. – 2008. – P. 122–124.
 7. *Патент України № 62416А. Спосіб синтезу високодисперсного магнетиту* / І. Є. Опайнич, І. Й. Малєєв. – Опубл. 2003; Бюл. № 12.
 8. *Kraus W. and Nolze G. PowderCell for Windows (version 2.4)*. – Berlin: Federal Institute for Materials Research and Testing, March 2000.
 9. *Use of the Voigt function in a single-line method for the analysis of X-ray diffraction line broadening* / Th. H. Keijser, J. I. Langford, E. J. Mittemeijer, and A. B. P. Vogels // *J. Appl. Cryst.* – 1982. – **15**. – P. 308–314.
 10. *Практикум по химии и физике полимеров* / Е. В. Кузнецов, С. М. Дивгун, А. А. Бударина и др. – М.: Химия, 1977. – 256 с.
 11. *Закордонський В. П., Складанюк Р. В. Термомеханічні властивості та структура епоксид-амінних сіток, сформованих в присутності аеросилу* // Вісник Львів. ун-ту. Сер. хім. – 2000. – Вип. 39. – С. 303–309.
 12. *Горловский И. А., Бочарова А. М., Суворова В. Д. Лабораторный практикум по химии и технологии пигментов*. – Л.: Химия, 1978. – 224 с.
 13. *Fleet M. E. The structure of magnetite* // *Acta Crystallogr. B.* – 1981. – **37**. – P. 917–920.
 14. *Liu T., Christian B., and Chu B. Nanofabrication in polymer matrixes* // *Prog. Polym. Sci.* – 2003. – **28**. – P. 5–26.
 15. *Lee J. and Senna M. Of monodispersed polystyrene microspheres uniformly coated by magnetite via heterogeneous polymerization* // *Colloid Polym Sci.* – 1995. – **273**. – P. 76–82.
 16. *Marcelo H. Sousa, Francisco A. Tourinho, and Joel C. Rubim. Use of Raman micro-spectroscopy in the characterization of M^{II}Fe₂O₄ (M = Fe, Zn) electric double layer ferrofluids* // *J. Raman Spectrosc.* – 2000. – **31**. – P. 185–191.
 17. *Наполненные полимеры: физико-химия многокомпонентных полимерных систем* / В. Бабич, М. Брык, Веселовский и др. Под ред. Ю. Липатова. – К.: Наук. думка, 1986. – 372 с.

Одержано 23.11.2010