

УДК 678.686:678.046

## Вплив природи дисперсних наповнювачів на структуру, теплофізичні властивості та електропровідність композитів на основі епоксидної смоли

*В.О. Віленський, В.Л. Демченко*

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України  
48, Харківське шосе, 02160, Київ, Україна

*Із залученням методів рентгенографії, FTIR-спектроскопії і ДСК досліджено композити на основі епоксидної смоли та дисперсних наповнювачів. Встановлено формування структури композитів за координаційним та епітаксціальним механізмами. Кристалічна фаза композитів, створена за умов збільшення концентрації наповнювачів та обмеженого об'єму хімічної сітки, набуває властивостей поліморфізму.*

У ряду матричних нанокompозитів епоксидні смоли (ЕС) посідають важливе місце, оскільки при їх отвердненні формується просторова сітка, де частинки наповнювача можуть впливати на структуру сітки. Збільшення концентрації наповнювача викликає агрегаційні процеси, внаслідок яких при досягненні порогу перколяції утворюється кластер, будову якого визначає хімічний склад і структура сітки [1–4]. Цілком зрозуміло, що характер розподілу наночастинок у матриці полімеру залежить, по-перше, від їх розмірів і може зумовлюватися як процесами сепарації, так і сорбції полімерної фази на поверхні частинок; по-друге, від можливості донорно-акцепторної взаємодії між частинками наповнювача і сегментами макромолекул, які утворюють просторову сітку полімеру. Метою роботи було дослідження впливу природи дисперсних наповнювачів (оксидів заліза й алюмінію та поліаніліну) та їх концентрації на структуру та теплофізичні властивості композитів на основі ЕС. Вибір поліаніліну (ПАН) зумовлений тим, що надалі передбачається використання комплексів ПАН/оксид металу у поліепоксидах з метою дослідження особливостей взаємодії полімер–полімер і полімер – неорганічна сполука через структуру та властивості композицій.

### Експериментальна частина

В даному дослідженні як матричний полімер використовували дигліцидиловий етер дифенілолпропану (ДГЕДФП), отверднений триетилентетраміном, як наповнювачі – оксиди заліза ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) і алюмінію ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) та ПАН. Для приготування композицій використовували епоксидну смолу ЕД-20, ГОСТ-10577-84, виробництва РФ (далі скрізь ЕС), отверджувач – триетилентетрамін (ТЕТА) виробництва заводу „РІАП“ Україна; оксид заліза  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (ТУ 6-09-1418-78), середній розмір частинок  $\langle d \rangle = 205$  нм, середня квадратична

похибка  $(\gamma)_{\text{СКП}} = \pm 2$  %; оксид алюмінію  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (ТУ 6-09-426-75)  $\langle d \rangle = 245$  нм,  $(\gamma)_{\text{СКП}} = \pm 4$  %; ПАН синтезували за методикою, описаною в роботі [5]. Наповнювачі розтирали в ацетоновій суспензії, сушили у вакуумній шафі. Розміри частинок ПАН  $\langle d \rangle = 0,9$  мкм,  $(\gamma)_{\text{СКП}} = \pm 4$  % . Електропровідність  $\sigma$  вихідного ПАН становить  $10^3$  См/см.

Концентрація наповнювачів у композитах становила 0,2; 0,5; 1,0; 3,0; 5,0; 9,0 і 19,0 об'ємних відсотків (далі скрізь %). Розміри частинок вимірювали на оптичному мікроскопі Granum R40 з мікрометричною насадкою і збільшенням  $\times 750$ .

ЕС та отверджувач змішували у стехіометричному співвідношенні ЕС:ТЕТА = 1,00:0,18. Для покращення змочування матричним полімером поверхні наповнювача його обробляли 1 %-вим розчином ЕС в ацетоні протягом 1 год. при перемішуванні, після чого додавали необхідну кількість смоли і перемішували суміш протягом 1 год. на магнітній мішалці. Далі до суміші додавали необхідну кількість ТЕТА, перемішували ще 30 хв.; видаляли повітря вакуумуванням протягом 30 хв. і виливали на тефлонові пластини. Зразки отверджували протягом 24 год. за температури 20–24 °С. Усі композиції піддавали температурній стабілізації за температури 60 °С протягом 24 год., після чого зразки вважали готовими до досліджень.

Зразки вихідного поліепоксиду і композитів у вигляді пластинок розміром 0,050x0,005x0,001 м досліджували методом ширококутового розсіювання рентгєнівських променів за допомогою рентгєнівського дифрактометра ДРОН–4–07, рентгєнооптична схема якого виконана за методом Дебая–Шеррера, з використанням  $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ -випромінювання ( $\lambda=0,154$  нм), монохроматизованого Ni-фільтром [6]. Як джерело характеристичного рентгєнівського випромінювання використовували

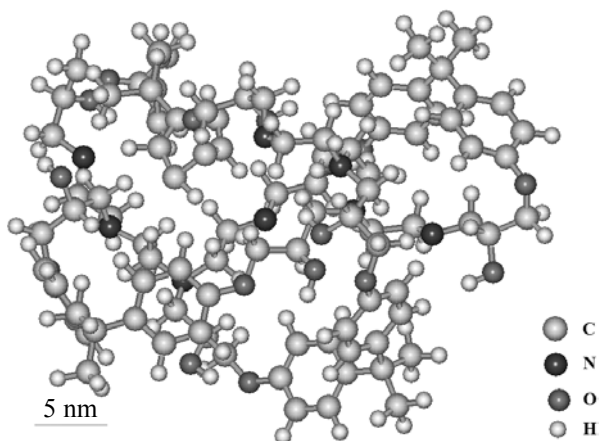


Схема. Модель фрагмента ДГЕДФП (4 молекули), зшитого ТЕТА (2 молекули), загалом 252 атоми

рентгенівську трубку (БСВ27Cu), яка працює в режимі:  $U=30$  кВ,  $I=40$  мА. Дослідження виконували методом автоматичного покрокового сканування в інтервалі кутів розсіювання ( $2\theta$ ) від 7 до 40 градусів, час експозиції дорівнював 5 с. Температура проведення досліджень –  $20 \pm 2$  °С. Експериментальні значення інтенсивності коригували на величину фактора ослаблення інтенсивності первинного рентгенівського променя та розсіювального об'єму зразка композиту. Похибка вимірювань інтенсивності розсіювання не перевищувала 3 %.

Структуру композитів визначали методом FTIR-спектроскопії [7] на спектрофотометрі Tenzor-37 (Bruker, виробництво Німеччини, 2004 р).

Питому теплоємність зразків досліджували методом диференційної скануючої калориметрії [8] в інтервалі температур 20–200 °С зі швидкістю нагріву 2 град./хв.; маса зразка становила 0,15 г.

Електропровідність зразків [9] досліджували за допомогою тераомметра Е6-13А.

Похибка вимірювань опору не перевищувала 4 %.

### Результати та їх обговорення

Відомо, що структура поліепоксидних сіток характеризується певним ступенем гетерогенності, а основна форма її надмолекулярних утворень – глобули, розміри яких сягають сотень нанометрів [10, 11], тому було бажано на тривимірній моделі поліепоксиду оцінити можливі порожнини і співставити їх величину з розмірами частинок наповнювачів, використаних у даному дослідженні. На схемі наведено модель затвердненого полімеру, яка є результатом комп'ютерного моделювання фрагмента епоксидної сітки, що складається з чотирьох залишків молекул ДГЕДФП і двох залишків молекул ТЕТА і таким чином відтворює комірку хімічної сітки. Для отримання моделі застосовували метод ММ+ (Molecular Mechanics) програми NureChem™ v.5.02 [12]. Розрахунки показали, що фрагмент сітки даної будови має дипольний момент  $\mu = 3,395D \{-2,848; -1,845; 0,036\}$ , отже, молекули, що утворюють сітку, здатні взаємодіяти з полярними

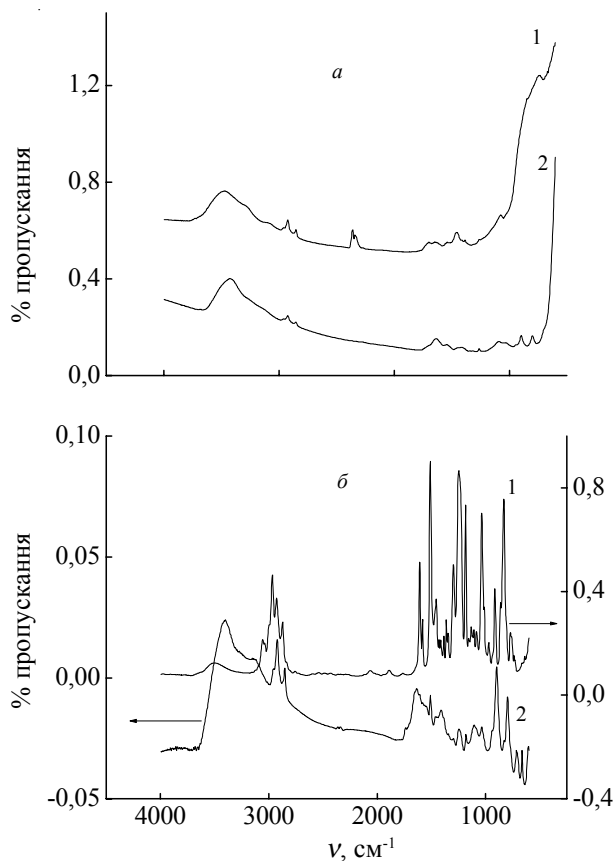


Рис. 1. FTIR-спектри: *a* – дисперсних наповнювачів  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (1) і  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (2); *б* – ЕС (1), частинки  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , покриті 1%-вим розчином ЕС (2)

сполуками – „гостями“, до яких належать, наприклад, оксиди металів. Важливий той факт, що, як видно з моделі сітки, у рівноважному стані вона містить порожнини, розміри яких коливаються від  $\sim 3$  до 8 нм, і які в реальному полімері можуть викликати флуктуацію густини, але їхні розміри недостатні для поглинання ними частинок даних наповнювачів.

Раніше в роботах [13–15] нами було показано, що в уретан-целюлозних кополімерах (УЦК) можливе комплексоутворення за участі оксидів металів і донорно-акцепторних груп, таких як  $-\text{OH}$ ,  $-\text{COO}$ ,  $-\text{NH}$ ,  $-\text{CO}$ , які є частиною макроланцюгів УЦК, і це приводило до формування в складі кополімеру кристалічних ґраток сполук  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  та  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Механізм цього процесу пояснювали тим, що навколо природних лігандів, якими є  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  і  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , можливе утворення координаційних комплексів за участі зазначених вище угруповань, якому сприяє гнучкість уретанових фрагментів у складі УЦК. Можливість формування кристалічних структур  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  або  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  у складі уретано-целюлозного кополімеру пов'язувалася з існуванням вільного об'єму у топологічній структурі уретанової складової кополімеру.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , натомість, не виявляв існування власної кристалічної структури в УЦК; цей результат був несподіваним, оскільки

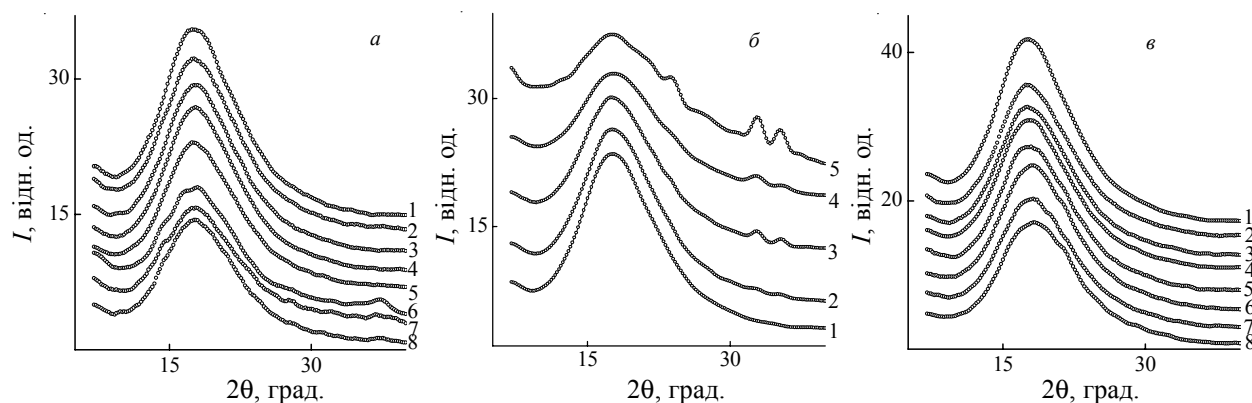


Рис. 2. Ширококутові рентгенівські дифрактограми композитів на основі епоксиполімеру, що містить  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (а): 1 – 0; 2 – 3,0; 3 – 0,2; 4 – 0,5; 5 – 1,0; 6 – 19,0; 7 – 9,0 і 8 – 5,0 %;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (б): 1 – 0; 2 – 0,2; 3 – 0,5; 4 – 1,0 і 5 – 3,0 %; ПАН (в): 1 – 0; 2 – 0,2; 3 – 0,5; 4 – 1,0; 5 – 3,0; 6 – 5,0; 7 – 9,0 і 8 – 19,0 %

перелічені оксиди мають один тип кристалічних ґраток, і пояснювався меншою здатністю оксиду алюмінію до комплексоутворення.

Враховуючи зазначене вище, припускали, що щільність сітки поліепоксидного полімеру може перешкоджати комплексоутворенню за участі  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  та  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , оскільки загалом полярність полімерів на основі оксиранових циклів та амінів менша порівняно з уретановісними полімерами, до того ж жорсткість ланцюга отверджувача не сприятиме формуванню кристалічної структури речовини іншої природи в міжмолекулярному просторі сітки. Про особливості взаємодії частинок  $\text{Al}_2\text{O}_3$  і  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  з тонкою плівкою ЕС на їх поверхні свідчать FTIR-спектри (рис. 1). В області поглинань  $3430\text{--}3470\text{ см}^{-1}$  (рис. 1а) наявні широкі смуги, які характеризують валентні коливання зв'язаних ОН-груп, а наявність плеча з частотою  $3300\text{--}3340\text{ см}^{-1}$  разом зі смугою з частотою  $1640\text{ см}^{-1}$  дає змогу ідентифікувати їх як валентні коливання Амід I, тобто на поверхні частинок наповнювачів є органічні молекули будови  $\text{R}\text{--CONH}_2$  [7]. Крім того, в спектрі  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (крива 2) наявний дублет смуг коливання середньої інтенсивності з частотою  $894$  та  $796\text{ см}^{-1}$ , що характеризують валентні коливання групи  $\nu(\text{C}\text{--OH})$  – складової вторинних циклічних спиртів, разом зі слабкими смугами з частотою коливань  $2920\text{ см}^{-1}$  дають змогу стверджувати припущення про наявність фенольних молекул на поверхні дисперсних наповнювачів. Наявність реакційноздатних груп на поверхні частинок наповнювача вказує на можливість перебігу процесів хемосорбції між наповнювачем та ЕС. Крім того, не виключена можливість хімічного прищеплення ЕС до наповнювача в процесі взаємодії амінів і спиртів з оксирановими циклами при температурній стабілізації зразків композитів, яка відбувається за температури  $60\text{ }^\circ\text{C}$ .

В експериментальній частині описано спосіб введення наповнювачів у композити, а на рис. 1б наведено спектри вихідної ЕС (1) і частинок  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  з нанесеною на їх поверхню ЕС (2). Порівняння цих спектрів

підтверджує, що між смолою та поверхнею наповнювача відбулись істотні взаємодії. Зсув смуг основних валентних і деформаційних коливань груп ( $\nu(\text{OH})$ ,  $\nu(\text{C}=\text{O})$ ,  $\delta(\text{C}\text{--O}\text{--C})$ ) на  $40\text{--}100\text{ см}^{-1}$  – це результат обмеження їх рухливості внаслідок утворення міжмолекулярних водневих зв'язків. При введенні до системи „ЕС–наповнювач“ отверджувача розкриваються оксиранові цикли і формується хімічна сітка, в якій вузли утворюються на поверхні капсульованих частинок наповнювача. Зрозуміло, що при збільшенні концентрації наповнювача щільність частинок зростає і при досягненні порога перколяції настає етап формування кластера, елементи структури якого вкриті тонким шаром матричного полімеру.

На рис. 2 наведено ширококутові дифрактограми рентгенівських променів на зразках поліепоксиду та композитів з  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (рис. 2а) та  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (рис. 2б). Порівняння цих рисунків підтверджує результати робіт [13–15] про те, що оксиди металів по-різному впливають на структуру полімеру навіть у разі, якщо це структура хімічної сітки. З рис. 2а видно, що структура хімічної сітки композитів розпушується до концентрації 3,0 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , про що свідчить поступове зменшення розсіювальної здатності зразків. З дифрактограми композиції ЕС + 5,0 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  можна зробити висновок про різку зміну щільності упаковки композитів, внаслідок чого їх розсіювальна здатність зростає до рівня вихідної ЕС. Наступні композиції вже набувають характеристик сполук, які містять кристалічну складову, найвиразніше вона виявляється при наповненні 19,0 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Порівняння наведених на рис. 2б кривих показує, що в композитах з  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  їх структура під впливом зростання частки наповнювача змінюється різкіше, насамперед це стосується порога формування кристалічної фази. Вже на дифрактограмі композиту ЕС + 0,2 %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (крива 2) спостерігаються рефлекси в області кутів  $2\theta = 32,6$  і  $35,8^\circ$ . Це свідчить, що структура хімічної сітки не перешкоджає агрегативним процесам наповнювача, внаслідок яких розподіл капсульованих

Таблиця 1. Міжплощинні відстані полікристалів  $Al_2O_3$  та  $Fe_2O_3$  в індивідуальному стані та в складі композитів

№ п/п	Параметри структури $Al_2O_3$		Параметри структури $Fe_2O_3$	
	$d_{Al_2O_3}, \text{нм}$	$d_{\text{комп.}}, \text{нм}$	$d_{Fe_2O_3}, \text{нм}$	$d_{\text{комп.}}, \text{нм}$
1	0,750	–	–	0,901
2	–	0,623	0,794	0,762
3	0,550*	0,549*	0,580	0,614
4	0,531	–	0,541	–
5	–	0,492	–	0,515
6	0,467	–	0,475	–
7	0,450	–	–	0,443
8	–	0,423	0,397*	0,404*
9	0,375	–	0,365*	0,373*
10	0,345	–	0,345*	0,350*
11	0,334*	0,330*	0,321*	0,332*
12	0,326	–	0,291*	0,292*
13	0,302*	0,316	0,282	–
14	0,296	–	0,272*	0,273*
15	0,276*	0,276*	0,265	–
16	0,267	–	0,257*	0,255*
17	0,257	–	0,250	–
18	0,250	–	0,246*	0,243*
19	0,248	–	0,237*	0,235*
20	0,244	–	0,229*	0,222*
21	0,237*	0,241*	0,207	–
22	0,233	–	2,05*	2,05*
23	0,225	–	0,194	–
24	0,215*	0,214*	0,190*	0,186*
25	0,196	–	0,181*	0,176*
26	0,194*	0,198*	–	0,171
27	0,183*	0,186*	–	0,161

частинок  $Fe_2O_3$  набуває тривимірної впорядкованості. Поступове зростання концентрації від 0,2 до 3,0 %  $Fe_2O_3$  супроводжується послабленням дифузного максимуму при  $2\theta \sim 17,8^\circ$ , який характеризує розсіювальну здатність топологічної структури поліпоксидної матриці і, навпаки, збільшенням частки кристалічної фази оксиду металу, про що свідчить поява нових рефлексів і зростання їх інтенсивності (криві 2–5). При збільшенні вмісту наповнювача від 5,0 до 19,0 % вказаний дифузний максимум згасає, також зменшується інтенсивність рефлексів від міжплощинних відстаней ( $d$ ) кристалічної фази  $Fe_2O_3$ . Це дає підстави стверджувати, що зростання частки кристалічної фази в структурі хімічної сітки, яка в процесі желатинізації зазнає усадки, призводить до стискання кристалітів і часткового руйнування їх по межі контактів.

Неоднозначні зміни в структурі композитів, що відрізняються лише природою наповнювача, зумовили необхідність аналізу такої характеристики рефлексів як величина міжплощинних відстаней ( $d_i$ ), що визначає тип сингонії кристалу речовини. В табл. 1

вміщено значення  $d$  рефлексів, які спостерігаються на рентгенівських дифрактограмах індивідуальних  $Al_2O_3$  та  $Fe_2O_3$  [16] та кристалічної фази досліджуваних композитів. Наведені дані обчислено за формулою Вульфа-Брегга [17]  $\lambda = 2d \cdot \sin \theta$ , де  $\lambda$  – довжина хвилі  $Cu_{K\alpha}$  рентгенівського випромінювання (0,154 нм),  $\sin \theta$  – кутове положення рефлексів. Як видно з табл. 1, частина рефлексів, наявних на дифрактограмах полікристалів  $Al_2O_3$  та  $Fe_2O_3$ , не відображаються на дифрактограмах композитів. Водночас, слід зазначити, що в таблиці наявні міжплощинні відстані (позначені зірочками), які притаманні як окремим частинкам вихідних оксидів, так і кристалічній фазі, сформованій ними у поліпоксидній матриці, при тому, що різниця в значеннях  $d$  не перевищує 1,5–2,0 % і коректна для стандартних рентгеноструктурних досліджень [11]. На нашу думку, цей результат узгоджується з установленим вище фактом про згасання (послаблення інтенсивності) частини рефлексів унаслідок руйнування кристалічної фази на межі контактів частинок наповнювача. В такому разі цілком



Таблиця 2. Залежність кількості рефлексів від концентрації ПАН в композиції

$C_{\text{ПАН}}, \%$	Міжплощинні відстані $d$ , нм													
0,2	–	0,702	0,540	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
1,0	–	0,702	0,540	–	–	0,448	–	0,359	0,330	0,314	0,298	–	–	–
3,0	–	–	0,598	0,527	–	–	0,419	–	0,335	0,318	0,296	0,271/0,259	–	–
5,0	0,803	–	0,598	–	0,487	–	0,419	–	0,340	–	0,281	0,259	0,240	–
9,0	–	–	–	0,521	–	0,453	0,411	–	0,332	–	–	0,259	0,240	–
19,0	0,834	0,702	0,560	0,515	0,487	0,457	0,419	0,396	0,335	0,312	0,288	0,278	0,237	0,228

імовірно, що кристалічна фаза в композиті складна і утворена з частки, сформованої без зовнішніх чинників температури та тиску, які, як відомо, супроводжують рух фронту гелеутворення сітки та її ущільнення на завершальній стадії [10] та іншої, сформованої за умов стискання частинок наповнювача під впливом зростання їх концентрації та усадки об'єму тривимірної хімічної сітки. Формування вторинної кристалічної структури як вияв поліморфізму, властивого ряду  $\alpha$ -форм оксидів металів, зокрема  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CoO}$  і  $\text{FeO}$ , цілком реальне і відбувається за досить низької температури. В  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  перехід  $\text{Kp II}' \rightarrow \text{Kp I}'$  відбувається за температури  $17 \pm 2$  °C [18]. Таким чином, стають зрозумілими відмінності кристалічних фаз, які виникають в епоксикомпозитах за участі  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Про низькотемпературний поліморфний перехід  $\chi \rightarrow \alpha$  в  $\text{Al}_2\text{O}_3$  відомо, що його  $\Delta H = -15,07$  кДж/моль [18].

З наведеного вище випливає, що нанорозмірні [19] характеристики оксидів і здатність їх до координаційних взаємодій з донорно-акцепторними групами дають змогу формувати кристалічну фазу оксидів металів на досить низькому концентраційному рівні. Наші попередні дослідження [13–15] показали, що формування кристалічної фази за участі оксидів відбувається за механізмом утворення лігандних комплексів. У цьому контексті було актуальним дослідити відмінності процесу, в якому структуротворним чинником композиту є частково кристалічний наповнювач ПАН [20, 21] з мікронними розмірами дисперсних частинок. На рис. 2в наведені рентгенівські дифрактограми зразків композитів ЕС+ПАН, а в табл. 2 – величини міжплощинних відстаней  $d$ , обраховані з кутового положення рефлексів на дифрактограмах.

Аналіз профілю дифрактограм показує, що кристалічні рефлекси спостерігаються вже в композиції ЕС+0,2 % ПАН (див. табл. 2). Зростання частки ПАН в складі хімічної сітки поліепоксиду відображається ростом числа кристалічних рефлексів на дифрактограмах, до того ж деякі з них змінюють кутове положення (ці величини  $d$  виділені курсивом), і це свідчить, що формування кристалічної фази ПАН супроводжується обертанням площин відбивання при взаємодії кристалічних ґраток з хімічною сіткою. Важливим результатом такої взаємодії складових композиту є те, що при зростанні частки ПАН явно не відбувається зміна структури сітки, на відміну від її

взаємодії з оксидами металів. Вище було зроблено висновок, що в основі взаємодії між молекулами поліепоксиду та оксидами металів відбувається як формування міжмолекулярних водневих зв'язків, так і можливість прищеплення між поверхнею частинок оксидів і полярними групами ЕС. На відміну від оксидів металів будова кристалітів ПАН дає змогу припускати виникнення центрів епітаксильної взаємодії полярних поверхонь кристалітів ПАН і молекул поліепоксидної матриці; крім того, існує можливість взаємодії первинних і вторинних амінів – елементів ланцюга ПАН – з оксидановими циклами ЕС.

Встановлена вище різниця у формуванні структури композитів з наповнювачами різної природи узгоджується з даними рис. 3, де наведено залежність коефіцієнта послаблення ( $\mu/\rho$ ) рентгенівського випромінювання [17]  $\mu/\rho = \sum a_i (\mu_i / \rho_i)$ , де  $i$  – кількість компонентів;  $a_i$  – вагова частка компонента;  $\mu_i$  – лінійний коефіцієнт послаблення  $i$ -го компонента;  $\rho_i$  – його густина. Перш за все звертаємо увагу на те, що коефіцієнт  $\mu/\rho$  пропорційний густині наповнювача  $\rho_i$  ( $\text{г/см}^3$ ): нагадаємо, що для  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\rho = 3,5$ ; для  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\rho = 5,24$  та для ПАН  $\rho \approx 1,2$ – $1,4$  залежно від ступеня кристалічності полімеру. Водночас із виду функції  $\mu/\rho = f(C, \%)$  зрозуміло, що вона немонотонна і має кілька зломів, які свідчать про особливості заповнення об'єму сітчастої структури наповнювачем, на які ми вказували на початку (див. схему). Водночас для оксидів металів

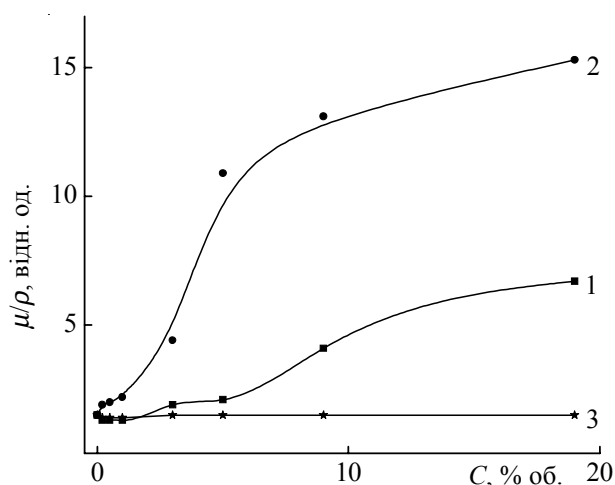


Рис. 3. Залежність коефіцієнта ослаблення рентгенівського випромінювання композитами від концентрації наповнювача:  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 1;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 2; ПАН – 3

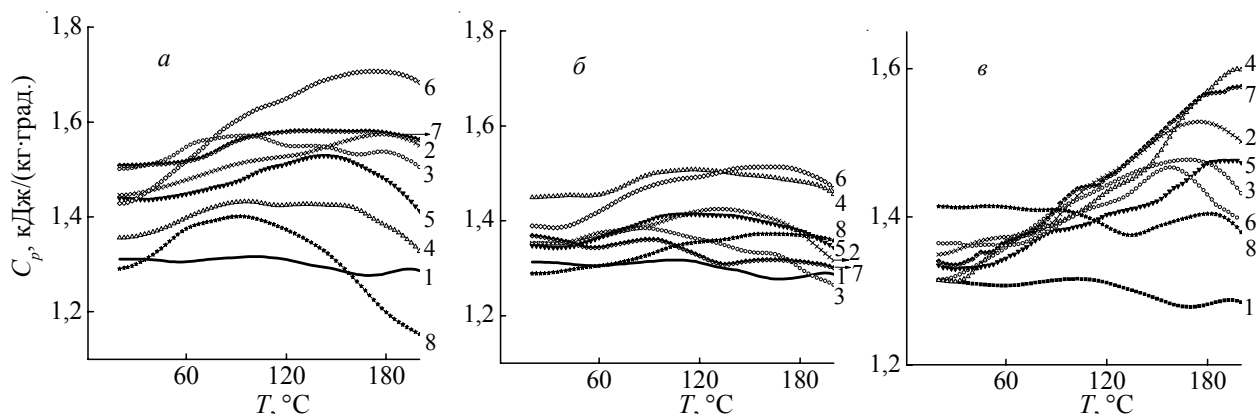


Рис. 4. Термограми композитів на основі епоксиполімеру, що містить  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (а);  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (б); ПАН (в): 1–0; 2–0,2; 3–0,5; 4–1,0; 5–3,0; 6–5,0; 7–9,0 і 8–19,0 %

можна стверджувати, що незалежно від їх координаційної здатності в області наповнення 5,0–9,0 % завершується формування нескінченного кластера в складі композиту; при подальшому збільшенні концентрації наповнювача  $\rho$  кластера зростає. З форми залежності  $\mu$  рентгенівських променів композитом на основі ПАН можна зробити висновок, що мікроскопічний масштаб частинок наповнювача впливає на  $\rho$  сітки лише в області наповнень 0,2–0,5 %, тобто тоді, коли поверхонь кристалітів ПАН не вистачає для впорядкування структури сітки. З рис. 3 видно, що цей процес починається з концентрації 1,0 % і досягає оптимуму при 3,0–5,0 %. Оскільки при подальшому збільшенні частки наповнювача коефіцієнт поглинання зразків не змінюється, можна казати про подібність їх до нанокompозитів, для яких характерна сталість властивостей при зміні концентрації добавок.

Наведені на рис. 4 результати калориметричних досліджень добре узгоджуються з даними про особливості структуроутворення, зумовленими природою наповнювача. Насамперед виявляється загальна закономірність для всіх досліджених композитів: якщо на термограмі вихідного поліепоксиду спостерігається лише релаксаційний перехід в області 70–100 °С, який позначає процес розкльовування епоксидної сітки, то на решті кривих наявні множинні температурні переходи релаксаційної природи, які вказують на гетерогенність структури композитів. Інша характерна особливість – подібність термограм композитів на основі  $\text{Al}_2\text{O}_3$  і ПАН і відмінність їх від зразків на основі  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Для останніх характерний вузький діапазон зміни теплоємності композитів, які відрізняються більше ніж на порядок ступенем наповнення (див. рис. 4б). Це вказує на те, що в основі упаковки макроланцюгів поліепоксиду лежить спільний механізм формування координаційних центрів під дією наповнювача  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Калориметричні дослідження підтверджують цей висновок, хоча в композитах на основі  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ці якості виявлені слабше (див. рис. 4а). Зміна

концентрації  $\text{Al}_2\text{O}_3$  впливає на гетерогенність структури даних композитів і, відповідно, на щільність упаковки макроланцюгів поліепоксиду. Це підтверджується як зміною величини питомої теплоємності композитів, так і швидкістю її зміни. Водночас для таких зразків результати координаційного впливу, як у разі  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , досягаються лише за великого (19,0 %) ступеня наповнення (криві 8 на рис. 4 а і б).

Аналіз термограм композитів ЕС+ПАН (рис. 4в) підтверджує епітаксіальний механізм структуроутворення (пор. з даними рентгенографічних досліджень, рис. 2в) у тому, що теплоємність зразків за кімнатної температури дуже близька. Формування шарової структури матричного полімеру на частинках ПАН за епітаксіальним механізмом виявляється при нагріванні у послідовному приєднанні до теплового руху все нових шарів, при цьому швидкість зростання теплоємності симбатна збільшенню температури. Загальний висновок з термограм полягає в тому, що концентрація 5,0 % критична для всіх наповнювачів у тому сенсі, що при подальшому збільшенні вмісту наповнювачів

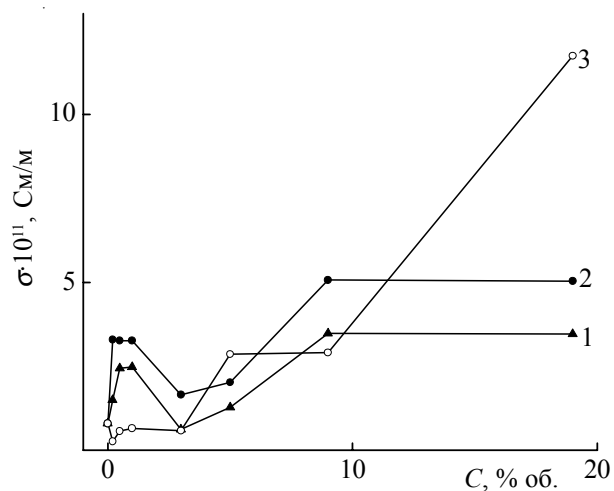


Рис. 5. Концентраційна залежність провідності композитів на основі епоксиполімеру, що містить:  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 1;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 2 і ПАН – 3

система наближається до щільності упаковки макроланцюгів, властивій вихідному поліепоксиду. Це може додатково підтвердити, що при концентрації наповнювачів 9,0–19,0 % відбувається утворення нескінченного кластера, внаслідок чого йде розшарування структури на епоксидну та кластерну, і сумарна теплоємність такої системи, зрозуміло, вища від теплоємності вихідного поліепоксиду.

Проведені дослідження концентраційної залежності електропровідності зразків (рис. 5) показали, поперше, що за величиною провідності всі композити діелектрики ( $\sigma \cong 10^{-10} - 10^{-11}$  См/м) незалежно від природи наповнювача, що зумовлено особливостями формування складу композиту. По-друге, подібність функцій  $\sigma = f(C, \%)$  для оксидів металів узгоджується з висновком про те, що в основі формування кристалічної структури композитів лежить процес утворення комплексів „ліганди оксидів – полярні групи полімерної матриці“. На користь такого твердження свідчить зростання провідності діелектрика на початковій стадії формування комплексів (в області концентрацій 0,2–1,0 %), коли реалізується стрибковий механізм переносу носіїв струму. Формування нескінченного кластера з частинок дисперсних наповнювачів, поверхня яких несе тонкий шар матричного полімеру, не змінює істотно величини провідності. Заміна нанорозмірного дисперсного наповнювача на мікророзмірний провідник, на поверхню кристалітів якого нанесено тонкий шар ЕС, призводить до зміни функції  $\sigma = f(C, \%)$ . Можна стверджувати, що при збільшенні поверхні частинок наповнювача, на яких

за епітаксіальним механізмом накопичуються молекули ЕС, тоншає діелектрична плівка, провідність при цьому зростає, як це видно з кривої 3 на рис. 5.

Таким чином, у результаті проведеного дослідження структури, теплофізичних властивостей та електропровідності наповнених композитів на основі епоксидної смоли показано, що нанорозмірна метрика оксидів металів разом зі здатністю їх до формування комплексів призводить до структуроутворення в композитах за координаційним механізмом.

Умови обмеженого міжмолекулярного простору хімічної сітки спричиняють формування гетерогенної кристалічної фази, яка складається з частки, сформованої без впливу зовнішніх чинників – температури та тиску, що супроводжують процес гелеутворення та усадки, і частки, сформованої за умов стискання частинок наповнювача під впливом зростання їх концентрації та усадки об'єму тривимірної хімічної сітки. На відміну від оксидів металів, поліанілін у складі хімічної сітки не змінює структуру матричного полімеру, оскільки при формуванні кристалітів у цьому разі відбувається впорядкування поліепоксиду за епітаксіальним механізмом.

Калориметричні дані підтверджують результати рентгенографічних досліджень про різні механізми формування структури композитів, що видно з характеру зміни питомої теплоємності в дослідженому температурному інтервалі.

Слід зауважити також, що, як показали вимірювання, за величиною електропровідності всі композити належать до полярних діелектриків.

## Література

1. Dufresne A., Cavaille J.-Y. // J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys. – 1998. – **36**, № 2. – P. 2211–2224.
2. Lee D.C., Jang L.W. // J. Appl. Polym. Sci. – 1998. – **68**, № 12. – P. 1997–2005.
3. Dufresne A., Cavaille J.-Y., Helbert W. // Macromolecules. – 1996. – **29**, № 23. – P. 7624–7626.
4. Funabashi M. // Polym. Int. – 1998. – **45**, № 3. – P. 303–307.
5. Syohey Tamura, Jpn. Patent 61-266435, 1985.
6. Kratky O., Leopold H. // Die Makromolek. Chemie. – 1964. – В.75. – S. 69–74.
7. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. – М.: Изд-во ин. л-ры, 1963. – 590 с.
8. Годовский Ю. К. Термофизический метод исследования полимеров. – М.: Химия, 1976. – 214 с.
9. Иванов-Шуц А.К., Цветнова Л.А., Боровков В.С. // Электрохимия. – 1978. – **14**, № 11. – С. 1689.
10. Чернин И.З., Смехов Ф.М., Жердев Ю.В. Эпоксидные полимеры и композиции. – М.: Химия, 1982. – 232 с.
11. Лунатов Ю.С., Шилов В.В., Гомза Ю.П., Кругляк Н.Е. Рентгенографические методы изучения полимерных систем. – Киев: Наук. думка, 1982. – 296 с.
12. HyperChem 5.02 Evaluation Release, Molecular Modeling System, Hypercube Inc., 1997.
13. Віленський В.О., Глієва Г.Є., Гончаренко Л.А. // Доп. НАН України. – 2005. – №10. – С. 124–130.
14. Віленський В.О., Гончаренко Л. А., Глієва Г.Є., Віленська Л.М. // Полімер. журн. – 2006. – **28**, № 3. – С.201–208.
15. Віленський В.О., Гончаренко Л.А., Глієва Г.Є., Овсянкіна В.О. // Фізика конденс. високомолекуляр. систем. – 2005. – № 10. – С.10-16.
16. Миркин Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. – М.: Физ.-мат. гиз., 1961. – 821 с.

17. Гинье А. Рентгенография кристаллов. Теория и практика: Пер. с англ. – М.: Физ.-мат. гиз, 1961. – 604 с.  
18. Физико-химические свойства окислов / Под ред. Г. В. Самсонова. – М.: Металлургия, 1978. – 472 с.  
19. Помогайло А.Д. // Успехи химии. – 2000. – **69**, № 1. – С. 60.  
20. Pouget J.P., Jozefowicz M.E., Epstein A.J., Tang X., Vacdiarmid A.G. // *Macromolecules*. – 1991. – № 24. – P. 779–789.  
21. Виленский В.А., Купорев Б.А., Кейван И.Б., Капиук А.А. // *Высокомолекуляр. соединения*. – 2000. – **42**, № 8. – С. 937–941.

Надійшла до редакції 19 жовтня 2007 р.

## **Влияние природы дисперсных наполнителей на структуру, теплофизические свойства и электропроводность композитов на основе эпоксидной смолы**

*В.О. Виленский, В.Л. Демченко*

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

*С применением методов рентгенографии, FTIR-спектроскопии и ДСК исследованы композиты на основе эпоксидной смолы и дисперсных наполнителей. Установлено формирование структуры композитов по координационному и эпитаксиальному механизмам. Кристаллическая фаза композитов, образующаяся в условиях увеличения концентрации наполнителей и ограниченного объема химической сетки, приобретает свойства полиморфизма.*

## **The influence of the nature disperse fillers on structure, thermophysical properties and electroconductivity of composites on a basis epoxy resin**

*V.O. Vilensky, V.L. Demchenko*

Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine  
48, Kharkivske shausse, 02160, Kyiv, Ukraine

*We had used methods of rontgenography, FTIR-spectroscopy and DSC for study of composites on base of epoxy resin and dispersal fillers. Composites structure formation on coordinating and epitaxial gearing was determined. Crystalline phases of composites, which nascent in conditions increase of fillers concentration and bounded volume of chemical network gain properties to polymorphism.*