

УДК 678.01 : 539.2

Вплив постійного магнітного поля на структуру композитів на основі епоксидного полімеру та оксиду Fe(III) або Al(III)

В.Л. Демченко, В.І. Штомпель, В.О. Віленський, Ю.Ю. Керча

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

Досліджено вплив постійного магнітного поля на структуру та питому теплоємність композитів на основі епоксидного полімеру та одного з оксидів металів (Al_2O_3 , Fe_2O_3) або їх суміші з поліаніліном. Проведені дослідження показали ефективність застосування ЗПМП для зміни структури композитів, наповнених як дисперсними нанорозмірними оксидами металів, так і їх сумішшю з діамантним ПАН. Дослідження гетерогенності та ефективного розміру мікробластей гетерогенності показали, що магнітне поле дає змогу в широкому інтервалі змінювати ці характеристики композиційних полімерних матеріалів. Результати структурних досліджень і температурної залежності теплоємності композитів узгоджуються в тому, що ЗПМП сприяє процесам зростання ближнього трансляційного порядку міжвузлових фрагментів поліепоксиду як у вихідному стані, так і в стані композиції.

Останнім часом основними методами надання певних властивостей полімерам і композитам є хімічна або фізична їх модифікація. Якщо в результаті хімічної модифікації змінюється будова та склад полімерів, то внаслідок фізичної модифікації полімеру (електричним [1], магнітним [2], температурним [3] та іншими енергетичними полями) відбуваються зміни їхніх характеристичних властивостей (ММ, ММР і конформації макроланцюга) або набуття фізичних властивостей [4] не характерних даному полімеру чи складовим сумішам які є об'єктом дії.

Раніше при вивченні впливу однорідного зовнішнього постійного магнітного поля (ЗПМП) з напруженістю $H=4 \cdot 10^5$ А/м на структуру бінарних сумішей ацетобутирату целюлози (АБЦ) і поліетер- або поліестерного поліблокових поліуретанів з аморфними чи аморфно-кристалічними гнучкими блоками відповідно нами було встановлено [2], що в результаті дії ЗПМП має місце зниження на 10–15 °С температури склування (T_g) компонентів сумішей та температури плавлення кристалів АБЦ і гнучких блоків поліестерного поліуретану, при цьому в об'ємі останнього відбувся перехід від α - до β -модифікації кристалічної структури гнучколанцюгових блоків. Разом з тим, дослідження показали, що виявлені структурні зміни у сумішах лінійних полімерів під дією ЗПМП через 12 міс. були значно меншими внаслідок релаксацийних процесів, які відбувались у полімерах.

У зв'язку з цим ставилося за мету дослідити структуру композитів, сформованих під дією ЗПМП, на основі полімеру сітчастої будови та нанорозмірних порошоків оксидів діамантного або феромагнітного металів.

Експериментальна частина

Об'єктами дослідження були композити, отримані на основі епоксидної смоли ЕД-20 (ГОСТ 10577-84, виробник Росія), твердіння якої виконували триетилентетраміном (виробник завод „РІАП“, Україна). Епоксидну смолу (ЕС) використовували без додаткової обробки, а триетилентетрамін (ТЕТА) очищували вакуумною дистиляцією. ЕС отвердівали шляхом змішування її з ТЕТА у співвідношенні 1,00:0,18 відповідно.

Як наповнювачі використовували тонкодисперсні порошок оксидів металів (розмір частинок порошку близько 200 нм) – Fe_2O_3 і Al_2O_3 , або суміш поліаніліну (ПАН) і одного з оксидів металів, взятих в однаковій об'ємній частці. Оксиди металів Fe_2O_3 (ТУ 6-09-1418-78) і Al_2O_3 (ТУ 6-09-426-75) перед змішуванням зі смолою сушили у вакуумі протягом 24 год. за $T=100$ °С. ПАН синтезували за методикою, описаною в роботі [5]. Перед суміщенням ПАН з ЕС його частинки змочували в ацетоні та подрібнювали у ступці, після чого сушили у вакуумі протягом 24 год. за $T=60$ °С.

Концентрація наповнювачів у композитах змінювалася у широкому інтервалі (0,2–19,0 % об.).

З метою однорідного розподілу порошоків наповнювача у полімерній матриці перед його введенням у об'єм ЕС його поверхню обробляли 1 %-вим розчином ЕС у ацетоні протягом 1 год. з наступним додаванням необхідної кількості ЕС та перемішуванням суміші протягом 1 год. за допомогою магнітної мішалки, після чого до неї додавали стехіометричну кількість ТЕТА з наступним перемішуванням ще протягом 0,5 год.

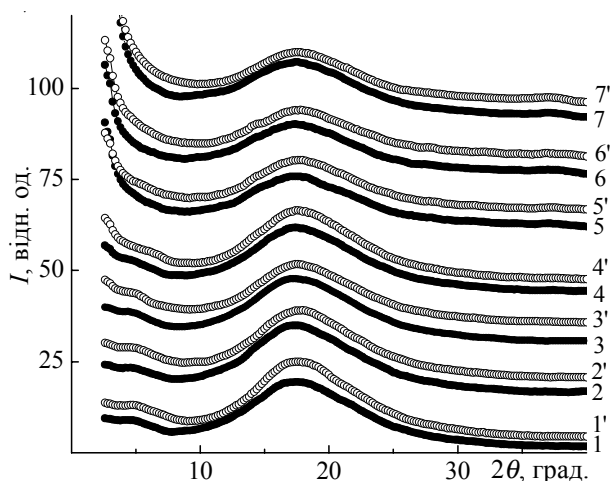


Рис. 1. Ширококутові рентгенівські дифрактограми вихідних (I' – $7'$) і сформованих у ЗПМП (I – 7) зразків епоксидного полімеру (I , I') і композитів на його основі і Al_2O_3 , у об'ємі яких вміст оксиду Al(III) становить: 0,2 (2, $2'$); 1,0 (3, $3'$); 3,0 (4, $4'$); 5,0 (5, $5'$); 9,0 (6, $6'$) і 19,0 % об. (7, $7'$)

Композити досліджували у вигляді плівок, отриманих на плоскій тетрафторетиленовій пластині, отвердження яких тривало протягом 10 год. між полюсами електромагніту з $H=4 \cdot 10^5$ А/м (площина зразка перпендикулярна до площини полюсів) за $T=22 \pm 1$ °С.

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

Мікрогетерогенну структуру композитів досліджували методом малокутового розсіювання рентгенівських променів за допомогою малокутової рентгенівської камери КРМ-1 із щільним коліматором, виконаним за методом Краткі. Геометричні параметри камери задовольняли умови нескінченної висоти первинного пучка випромінювання [6]. Експериментальні профілі інтенсивності розсіювання нормували на величину фактора послаблення первинного пучка випромінювання зразками композитів, а також на величину їх розсіювального об'єму. Дослідження проводили в $\text{Cu}_{K\alpha}$ -випромінюванні, монохроматизованому Ni -фільтром за $T=20 \pm 1$ °С.

Температурну залежність питомої теплоємності композитів досліджували методом диференційної скануючої калориметрії (ДСК) з використанням калориметра, конструкція якого аналогічна описаній у роботі [7]. Дослідження проводили у квазістаціонарному режимі зі швидкістю нагрівання калориметричного блока $2,0 \pm 0,1$ град/хв.

Результати досліджень та їх обговорення

Із аналізу ширококутових рентгенівських дифрактограм вихідних і сформованих у ЗПМП зразків композитів на основі сітчастого полімеру і оксиду Al_2O_3 (рис. 1) випливає, що всі композити аморфні, а вплив магнітного поля позначається лише на величині періоду ближнього трансляційного упорядкування фрагментів його міжвузлових молекулярних ланок у просторі. Про це свідчить прояв двох різних за інтенсивністю дифракційних максимумів дифузного типу, кутове положення ($2\theta_{max}$) яких на ширококутовій рентгенівській дифрактограмі вихідного зразка сітчастого полімеру (крива I) становить $17,6$ і $4,9$ °. Відповідно до використовуваного співвідношення ЕД-20 і ТЕТА при отриманні сітчастого полімеру виникають різні за інтенсивністю два типи ближнього трансляційного порядку у просторі міжвузлових молекулярних ланок поліепоксиду, головний за інтенсивністю дифракційний максимум ($2\theta_{max} \approx 17,6$ °) і вторинний за інтенсивністю максимум ($2\theta_{max} \approx 4,9$ °). Середня величина періоду d ближнього упорядкування обох типів міжвузлових молекулярних ланок (середня відстань між шарами цих ланок у об'ємі), згідно з рівнянням Брегга [8]:

$$d = n\lambda(2\sin\theta_{max})^{-1},$$

де: n – порядковий номер максимуму на дифрактограмі, λ – довжина хвилі рентгенівського випромінювання (для $\text{Cu}_{K\alpha}$ $\lambda=0,154$ нм), становить 0,5 і 1,8 нм відповідно. Разом з тим, на дифрактограмі зразка вихідного сітчастого полімеру, сформованого під дією ЗПМП, також має місце прояв головного та вторинного за інтенсивністю дифракційних максимумів, але зміщених на $0,2$ і $0,3$ ° відповідно, в область менших кутів розсіювання (2θ) рентгенівських променів (криві I , I'). Це вказує на те, що в результаті дії магнітного поля середня бреггівська відстань між шарами молекулярних ланок епоксидної смоли має тенденцію до зростання ($d \approx 0,51$ нм), тоді як відстань між шарами інших молекулярних ланок (можливо ТЕТА) збільшується до $d \approx 1,92$ нм, що слід пов'язувати зі змінами дипольної орієнтації полярних груп, що утворились у структурі поліепоксиду внаслідок реакції поліпriedнання між ЕД-20 і ТЕТА під дією ЗПМП.

Привертає увагу той факт, що в композитах на основі епоксидного полімеру сітчастої будови і Al_2O_3 відсутній вплив оксиду Al(III) на тонку структуру полімерної матриці (на особливості ближнього порядку при трансляції фрагментів її міжвузлових молекулярних ланок у об'ємі зразків композитів). Зокрема, як для вихідного стану композитів, так і для сформованих у ЗПМП, що містять від 0,2 до 1,0 % об. Al_2O_3 , дифракційна картина аналогічна відповідним дифрактограмам ненаповненого поліепоксиду (рис. 1, криві I – 3), що є наслідком відсутності впливу магнітного поля на діамангнітні молекули Al_2O_3 . За більшої концентрації оксиду Al(III) в композитах (від 3,0 до

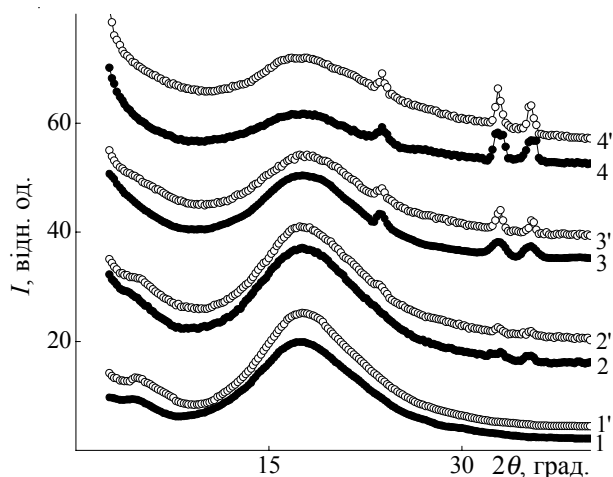


Рис. 2. Ширококутові рентгенівські дифрактограми вихідних ($1'$ – $4'$) та сформованих у ЗПМП (1 – 4) зразків епоксидного полімеру (1 , $1'$) і композитів на його основі і Fe_2O_3 , у об'ємі яких вміст оксиду Fe(III) становить: 0,2 (2, $2'$); 1,0 (3, $3'$) і 3,0 % об. (4, $4'$)

19,0 % об.) дифракційний максимум ($2\theta_{\text{max}} \approx 4,9^\circ$), який характеризує наявність ближнього трансляційного порядку фрагментів міжвузлових молекулярних ланок (можливо ТЕТА) чутливий до певного рівня концентрації наповнювача: за концентрацій 3,0 і 5,0 % об. Al_2O_3 дифракційний максимум зменшує свою інтенсивність (криві 4, 5) і зовсім зникає за досягнення високих концентрацій (криві 6, 7). Слід вважати, що встановлені зміни дифракційного максимуму $2\theta_{\text{max}} \approx 4,9^\circ$ на дифрактограмах композитів, є наслідком інтенсивної взаємодії (водневих зв'язків) між полярними групами молекул оксиду алюмінію і протонодонорними групами, що утворилась у структурі міжвузлових фрагментів внаслідок процесів твердження ЕД-20.

На відміну від розглянутих вище композитів із оксидом Al(III) , у яких під впливом ЗПМП змінюється лише період ближнього упорядкування міжвузлових молекулярних ланок поліепоксидної матриці сітчастої будови, зміна під дією магнітного поля тонкої структури композитів на основі Fe_2O_3 , молекули якого феромагнітні, має істотно інший характер. Так, із наведених на рис. 2 ширококутових рентгенівських дифрактограм Fe_2O_3 видно, що при вмісті лише 0,2 % об. оксиду Fe(III) у полімерній матриці вихідного композиту має місце прояв як і на дифрактограмі вихідного зразка чистого епоксидного полімеру двох дифракційних максимумів, що свідчать про існування двох типів ближнього трансляційного порядку його міжвузлових молекулярних ланок ТЕТА і ЕД-20 (див. вище), крім того, на дифрактограмі присутні також дифракційні максимуми дискретного типу при $2\theta_{\text{max}} = 23,7$; $32,8$ і $35,3^\circ$, що вказує на існування кристалітів у об'ємі наповнювача Fe_2O_3 [9]. Дія ЗПМП на композит викликає зміни в його структурі аналогічні

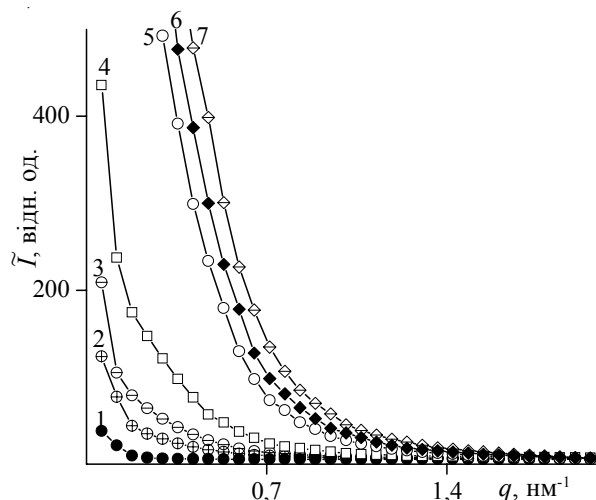


Рис. 3. Профілі інтенсивності малокутового розсіювання рентгенівських променів сформованих у ЗПМП зразків епоксидного полімеру (1) і композитів на його основі і Al_2O_3 , у об'ємі яких вміст оксиду Al(III) становить: 0,2 (2); 1,0 (3); 3,0 (4); 5,0 (5); 9,0 (6) і 19,0 % об. (7)

до тих, що спостерігались на зразку вихідного поліепоксиду, сформованого у ЗПМП: зміщення $2\theta_{\text{max}} \approx 4,9^\circ$ дифракційного максимуму, що характеризує ближній трансляційний порядок фрагментів міжвузлових певних молекулярних ланок (можливо ТЕТА). Крім цього, на дифрактограмі даного зразка композиту відсутній прояв дифракційного максимуму дискретного типу при $2\theta_{\text{max}} = 23,7^\circ$, а також кутове розширення максимумів при $2\theta_{\text{max}} = 32,8$ і $35,3^\circ$ (криві 1, 2). Останнє свідчить про вплив ЗПМП також і на рівень досконалості кристалічної структури наповнювача (Fe_2O_3). На дифрактограмі вихідного зразка композиту, що містить 1,0 % об. Fe_2O_3 , має місце прояв як головного за інтенсивністю, так і менш чіткого, порівняно з існуючим на дифрактограмі аналогічного зразка розглянутого вище композиту, другорядного дифракційного максимумів дифузного типу, які характеризують тонку структуру полімерної матриці, а також трьох дифракційних максимумів, викликаних кристалічною структурою частинок Fe_2O_3 . Однак на дифрактограмі зразка цього композиту, сформованого у ЗПМП, прояв вторинного за інтенсивністю дифракційного максимуму відсутній, при цьому, як і на дифрактограмі вихідного зразка композиту, існують всі три дифракційні максимуми дискретного типу, хоч із більшою кутковою напівшириною (криві 3, $3'$). Це особливо добре видно при порівнянні дифрактограм вихідного та сформованого під дією магнітного поля зразків композиту із більшою концентрацією (3,0 % об.) Fe_2O_3 . Характерно, що на дифрактограмах обох зразків цього композиту відсутній дифракційний максимум дифузного типу, який характеризує ближній порядок при трансляції фрагментів міжвузлових молекулярних

ланок (ТЕТА) в об'ємі сітчастого полімеру (криві 4, 4'). Оцінка ефективного розміру (порядку величини) L кристалітів оксиду Fe(III) при 3,0 % об. його концентрації у об'ємі вихідного і сформованого у ЗПМП зразків композиту, проведена із використанням рівняння Шерера [8]:

$$L=0,9\lambda(\beta\cos\theta_{max})^{-1},$$

де: β – кутова напівширина i -го дифракційного максимуму дискретного типу ($2\theta_{max}=32,8$ або $35,3^\circ$), показала, що під дією ЗПМП формуються значно менші кристаліти Fe_2O_3 ($L\approx 18$ і 10 нм). Слід відзначити, що раніше нами був виявлений також значний вплив магнітного поля на структуру кристалітів, утворених полярними молекулами молекулярної маси, більшої, ніж оксиду Fe(III) [2].

У зв'язку з виявленими відмінностями впливу ЗПМП на тонку структуру композитів на основі епоксидного полімеру і оксидів Al(III) або Fe(III), що мають різні магнітні властивості, необхідно було дослідити також мікрогетерогенний стан їх структури. Так, із аналізу профілів інтенсивності малокутового розсіювання рентгенівських променів поліепоксидом і композитами на основі оксиду Al(III), що були сформовані у ЗПМП, і поданих у вигляді залежності $\tilde{I}=f(q)$ (рис. 3), так і $s^3\tilde{I}$ від s^3 , згідно з роботами Руланда [11, 12], де: \tilde{I} – інтенсивність розсіювання без внесення колімаційної поправки, а s і q – пряме і наведене значення хвильового вектора у просторі зворотної ґратки ($s=\lambda^{-1}2\sin\theta$, а $q=2\pi s$), випливає, що як і для вихідних зразків цього типу композитів [10], епоксидний полімер характеризується гомогенністю структури, тоді як композити на його основі з Al_2O_3 структурно гетерогенні. Це означає, що контраст електронної густини ($\Delta\rho$) в об'ємі зразка поліепоксиду близький до нуля, тоді як у композитах величина $\Delta\rho\neq 0$ і зростає пропорційно збільшенню концентрації Al_2O_3 ($\Delta\rho=\rho-\langle\rho\rangle$, де ρ , $\langle\rho\rangle$ – локальне і середнє значення електронної густини в об'ємі псевдодвофазової системи). На це вказує послідовне зростання інтенсивності розсіювання в інтервалі значень q від $0,14$ до $1,24$ nm^{-1} зі збільшенням вмісту оксиду алюмінію в об'ємі сітчастого полімеру (криві 2–7). Крім цього, мікрообласті гетерогенності топологічно розміщені в об'ємі композитів, наслідком чого є відсутність інтерференційного максимуму на профілях інтенсивності.

Для напівкількісної оцінки відносного рівня гетерогенності структури сформованих у ЗПМП зразків епоксидного полімеру та композитів на основі оксиду Al(III) порівнювали зміни їх інваріанта Порода Q [3]:

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

величина якого незалежна (інваріантна) щодо форми мікрообластей гетерогенності та безпосередньо пов'язана із середньоквадратичним значенням

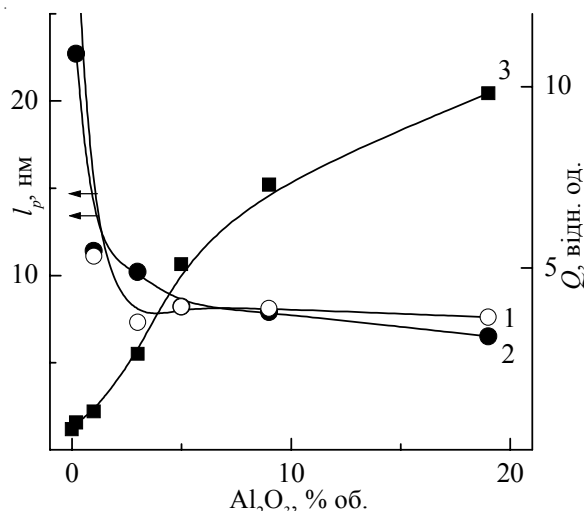


Рис. 4. Концентраційна залежність ефективного розміру l_p мікрообластей гетерогенності та інваріанта Порода Q вихідних (1) і сформованих у магнітному полі (2 і 3) композитів на основі епоксидного полімеру і Al_2O_3

флуктуації електронної густини ($\langle\Delta\rho^2\rangle$) в об'ємі двофазової системи:

$$Q \propto \langle\Delta\rho^2\rangle,$$

де: \propto – знак пропорційності, $\langle\Delta\rho^2\rangle = \varphi_1\varphi_2(\rho_1-\rho_2)^2$, при цьому φ_1 , φ_2 і ρ_1 , ρ_2 – об'ємна частка і електронна густина мікрообластей ($\varphi_1+\varphi_2=1$) у двофазовій системі. З концентраційної залежності значень інваріанта Q (рис. 4) видно, що концентраційна залежність відносної гетерогенності композитів змінюється за залежністю, що має тенденцію до насичення з початком перегину при 9,0 % об. Al_2O_3 у композитах.

Значно більшу, ніж із інваріанта Q , інформацію про мікрогетерогенну структуру композитів, сформова-

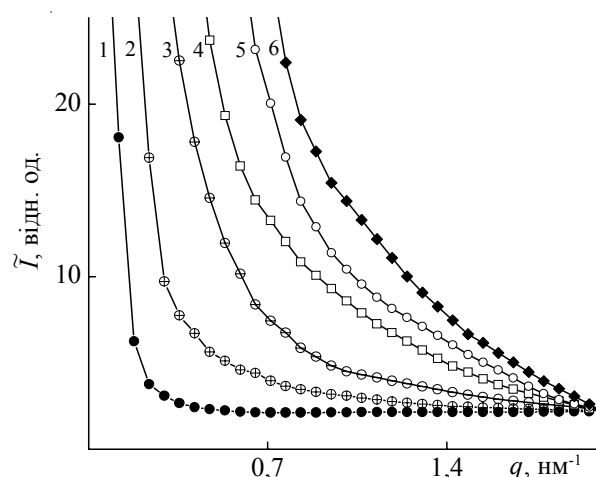


Рис. 5. Профілі інтенсивності малокутового розсіювання рентгенівських променів сформованих у ЗПМП зразків епоксидного полімеру (1) і композитів на його основі і Fe_2O_3 , у об'ємі яких вміст оксиду Fe(III) становить: 0,2 (2); 1,0 (3); 3,0 (4); 5,0 (5) і 9,0 % об. (6)

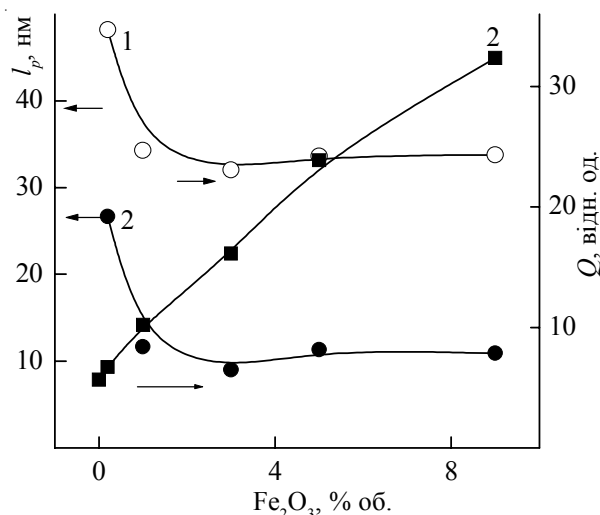


Рис. 6. Концентраційна залежність ефективного розміру l_p мікрообластей гетерогенності та інваріанта Порода Q вихідних (1) і сформованих у магнітному полі (2 і 3) композитів на основі епоксидного полімеру і Fe₂O₃

них у ЗПМП зразків на основі епоксидного полімеру і оксиду Al(III), отримали в результаті проведення оцінки (за методом авторів роботи [12]) ефективного розміру мікрообластей гетерогенності – діапазону гетерогенності l_p , який характеризує порядок величини вказаних мікрообластей (l_p – ефективний розмір мікрообластей структурних утворень, які формуються за різними механізмами: хімічних перетворень, термодинамічними, фазово несумісними кристалізаційними, ініційованими зовнішніми енергетичними полями). Цей структурний параметр безпосередньо пов'язаний із середнім діаметром різних за величиною локальної електронної густини мікрообластей гетерогенності ($\langle l_1 \rangle$, $\langle l_2 \rangle$) у двофазовій системі:

$$l_p = \varphi_2 \langle l_1 \rangle + \varphi_1 \langle l_2 \rangle.$$

Із порівняння концентраційних залежностей l_p для вихідних і сформованих у ЗПМП зразків композитів (рис. 4) випливає висновок, зроблений вище на основі даних ширококутової рентгенівської дифракції про відсутність впливу магнітного поля на мікрогетерогенну структуру композитів із діаманітним типом наповнювача.

В свою чергу, аналіз профілів інтенсивності малокутового розсіювання рентгенівських променів на композитах на основі поліепоксиду та оксиду Fe(III), сформованих у ЗПМП, показав (рис. 5), що, як і для систем з Al₂O₃, інтенсивність розсіювання послідовно зростає зі збільшенням вмісту наповнювача в композиті. Проте концентраційна залежність інваріанта Q лінійна (рис. 6, крива 2). Розрахунки величини l_p показали, що вихідні та сформовані під дією ЗПМП композити характеризуються залежністю ефективного розміру мікрообластей гетерогенності, подібною до спадаючої експоненти. Ефективний розмір мікрообла-

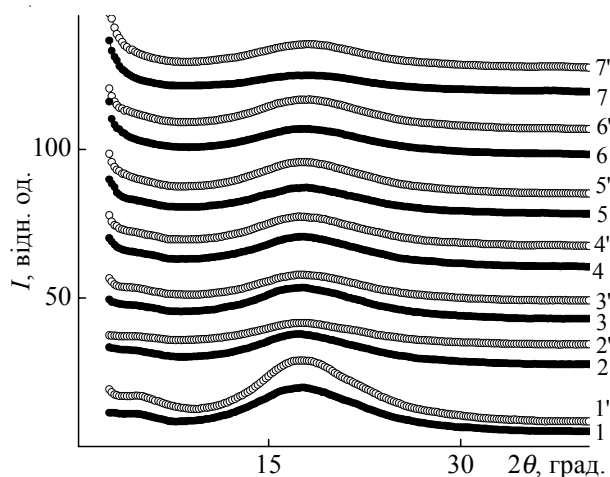


Рис. 7. Ширококутові рентгенівські дифрактограми вихідних (1'–7') та сформованих у ЗПМП (1–7) зразків епоксидного полімеру (1, 1') і композитів на його основі і суміші ПАН і Al₂O₃, вміст якої становить: 0,2 (2, 2'); 1,0 (3, 3'); 3,0 (4, 4'); 5,0 (5, 5'); 9,0 (6, 6') і 19,0 % об. (7, 7')

тей гетерогенності, сформованих у ЗПМП, на ~20 нм менше порівняно із розмірами цих мікрообластей у вихідних зразках композитів за концентрацій Fe₂O₃ вище порогу перколяції у об'ємі епоксидного полімеру (рис. 6).

З метою збільшення полярності композитів до їх складу вводили діаманетик ПАН, при цьому відповідно зростала інтенсивність водневих зв'язків між полярними групами цього полімеру та молекулами оксидів Al(III) і Fe(III), концентрація органічного та неорганічного наповнювачів була рівною, тоді як у цілому об'ємна частка суміші змінювалась від 0,2 до 19,0 % об. Окремо проведені дослідження методами широко- і малокутової рентгенографії структури ком-

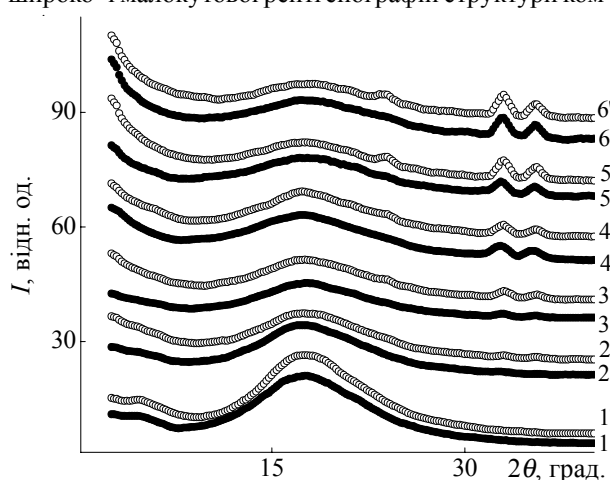


Рис. 8. Ширококутові рентгенівські дифрактограми вихідних (1'–6') і сформованих у ЗПМП (1–6) зразків епоксидного полімеру (1, 1') і композитів на його основі і суміші ПАН і Fe₂O₃, вміст якої становить: 0,2 (2, 2'); 1,0 (3, 3'); 3,0 (4, 4'); 5,0 (5, 5') і 9,0 % об. (6, 6')

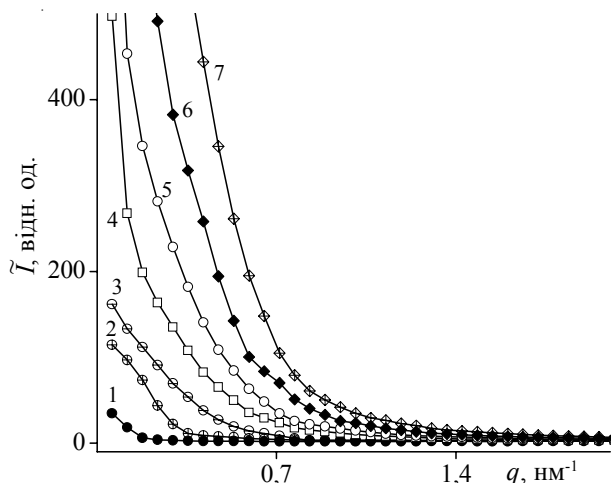


Рис. 9. Профілі інтенсивності малокутового розсіювання рентгенівських променів, сформованих у ЗПМП зразків епоксидного полімеру (1) і композитів на його основі і суміші ПАН і Al_2O_3 вміст якої становить: 0,2 (2); 1,0 (3); 3,0 (4); 5,0 (5); 9,0 (6) і 19,0 % об. (7)

полімеру на основі епоксидного полімеру і ПАН, у яких концентрація ПАН змінювалась від 0,2 до 19,0 % об., показали, що ці системи аморфні і структурно гомогенні, на відміну від композитів з оксидами металів. Останнє дає змогу зробити висновок, що в композитах із ПАН відсутня взаємодія (за рахунок водневих зв'язків) між полімерною матрицею сітчастої будови та тонкодисперсними частинками ПАН, оскільки у міжвузлових молекулярних ланках епоксидного полімеру відсутні протонно-акцепторні полярні групи.

Із аналізу ширококутових рентгенівських дифрактограм вихідних і сформованих у ЗПМП композитів на основі епоксидного полімеру та суміші ПАН і Al_2O_3 (рис. 7) випливає, що композити аморфні, однак на відміну від аналогічних композитів без ПАН, практично відсутнє зміщення дифракційних максимумів у область менших значень кутів розсіювання. Це вказує, що на тонку структуру композитів із діаманітним наповнювачем (ПАН і оксид $Al(III)$) магнітне поле не впливає, як це було встановлено вище для композитів лише із Al_2O_3 , що може бути наслідком лише половинної кількості цього оксиду при вказаних концентраціях суміші у композитах.

Відсутність зсуву в бік менших значень кутів розсіювання малоінтенсивного головного за інтенсивністю та другорядного дифракційного максимумів дифузного типу, які характеризують ближній трансляційний порядок фрагментів молекулярних ланцюгів, сформованих з ЕД-20 та ТЕТА, має місце і на дифрактограмах композитів на основі епоксидного полімеру та суміші ПАН і Fe_2O_3 , сформованих у ЗПМП (рис. 8). Менш виразне, порівняно із рис. 2, також і кутове розширення дифракційних максимумів дискретного типу, що характеризують структуру кристалітів оксиду $Fe(III)$. Поясненням цього може

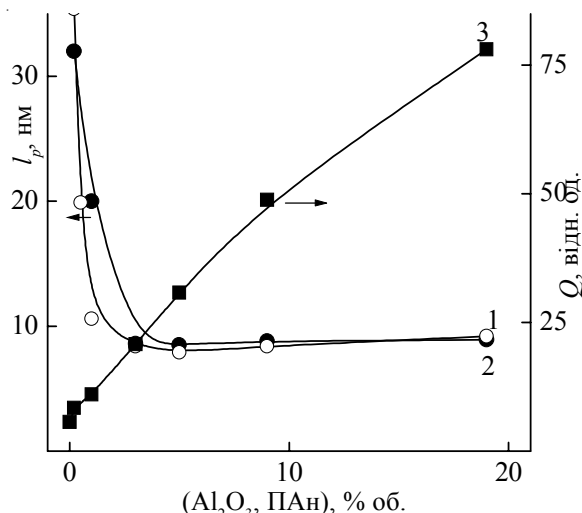


Рис. 10. Концентраційна залежність ефективного розміру l_p мікробластей гетерогенності та інваріанта Порода Q вихідних (1) і сформованих у магнітному полі (2 і 3) композитів на основі епоксидного полімеру і суміші ПАН і Al_2O_3

бути менша (половинна) кількість оксиду $Fe(III)$ у відповідних концентраціях суміші в композитах.

Для більш повної характеристики структурної організації композитів на основі суміші ПАН і Al_2O_3 або ПАН і Fe_2O_3 дослідили також особливості їх мікрогетерогенної структури. Так, із аналізу наведених на рис. 9 профілів інтенсивності малокутового розсіювання рентгенівських променів на зразках композитів на основі епоксидного полімеру та суміші ПАН і оксиду $Al(III)$, сформованих у ЗПМП, випливає, що, як і для композитів лише із Al_2O_3 (рис. 3), має місце поступове зростання інтенсивності зі збільшенням концентрації суміші наповнювачів (від 0,2 до 19,0 % об.)

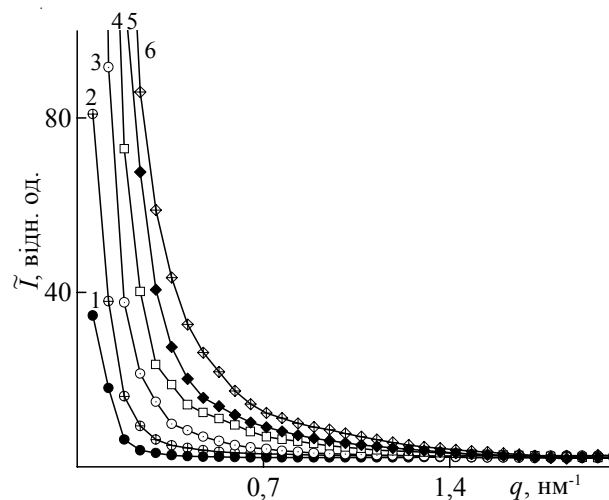


Рис. 11. Профілі інтенсивності малокутового розсіювання рентгенівських променів сформованих у ЗПМП зразків епоксидного полімеру (1) та композитів на його основі і суміші ПАН і Fe_2O_3 вміст якої становить: 0,2 (2); 1,0 (3); 3,0 (4); 5,0 (5) і 9,0 % об. (6)

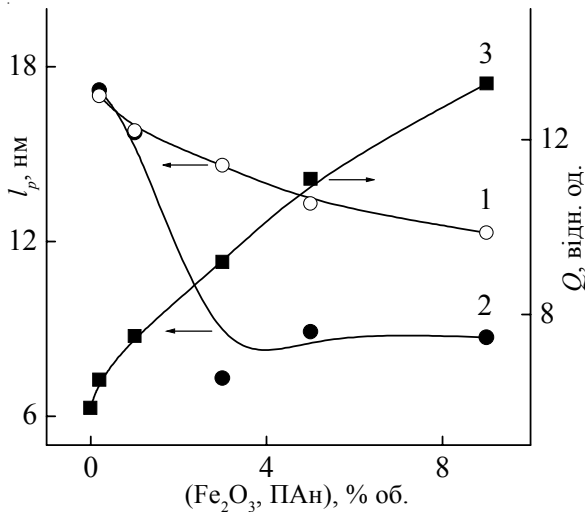


Рис. 12. Концентраційна залежність ефективного розміру l_p мікрообластей гетерогенності та інваріанта Порода Q вихідних (1) і сформованих у магнітному полі (2 і 3) композитів на основі епоксидного полімеру і суміші ПАН і Fe_2O_3

в об'ємі епоксидного полімеру. Як свідчить концентраційна залежність інваріанта Q , для цього ряду композитів (рис. 10) має місце лінійне зростання рівня гетерогенності структури. Однак із порівняння концентраційних залежностей ефективного розміру мікрообластей гетерогенності l_p вихідних і сформованих у магнітному полі зразків видно, що магнітне поле не впливає на мікрогетерогенну структуру композитів із діамантним наповнювачем (рис. 4 і 10).

У свою чергу, із наведених на рис. 11 профілів інтенсивності малокутового розсіювання рентгенівських променів на композитах з епоксидного полімеру та суміші ПАН і Fe_2O_3 , сформованих у ЗПМП, видно, що зі збільшенням концентрації наповнювачів інтенсивність розсіювання поступово зростає, а відповідно має місце збільшення рівня гетерогенності структури композитів. Цей висновок узгоджується з графіком концентраційної залежності інваріанта Q (рис. 12). Характерно, що, як і для композитів лише

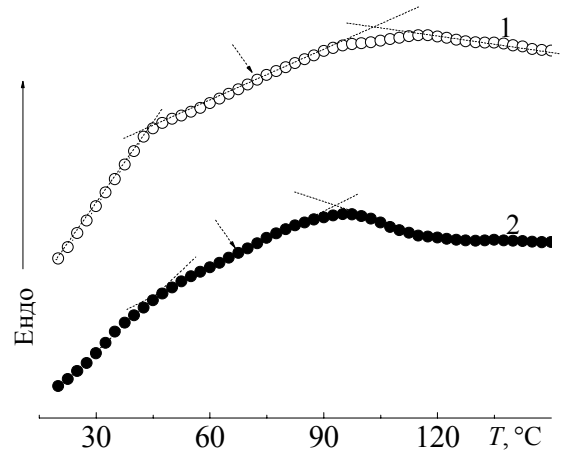


Рис. 13. Криві ДСК вихідного (1) і сформованого у ЗПМП (2) зразків епоксидного полімеру

із оксидом заліза, має місце зменшення ефективного розміру мікрообластей гетерогенності l_p у зразках, сформованих у ЗПМП, композитів, у яких роль наповнювача виконувала суміш ПАН і Fe_2O_3 , хоча значення l_p зменшується лише на 5–8 нм (рис. 6 і 12).

У повній відповідності з описаними вище результатами досліджень методами рентгенографічного аналізу полімерів тонкої і мікрогетерогенної структури композитів із діамантним та феромагнітним наповнювачами є дані, отримані методом диференційної скануючої калориметрії (ДСК). Так, із порівняння кривих ДСК вихідного та сформованого у ЗПМП зразків епоксидного полімеру (рис. 13) добре видно, що під дією магнітного поля зменшується (на 4 °C) величина як інтервалу температури прояву сегментального руху T_c (переходу із склоподібного у високоеластичний стан) міжвузлових ланок поліепоксиду на основі ЕД-20 і ТЕТА (вказаний стрілкою), так і температурного інтервалу ΔT_c перебігу цього процесу. Кількісні характеристики цього процесу як для обох зразків сітчастого полімеру, так і для зразків композитів із Al_2O_3 або Fe_2O_3 наведені в таблиці. Як видно з даних таб-

Таблиця. Кількісна характеристика температурного переходу склування вихідних і сформованих у ЗПМП зразків композитів із Al_2O_3 або Fe_2O_3 за даними ДСК

Al_2O_3 , % об.	T_c , °C	ΔT_c , °C	ΔC_p , кДж/(кг·град.)	Al_2O_3 , % об. (ЗПМП)	T_c , °C	ΔT_c , °C	ΔC_p , кДж/(кг·град.)
0,0	74	60	0,116	0,0	70	47	0,104
0,2	70	39	0,072	0,2	66	35	0,026
1,0	69	43	0,082	1,0	65	40	0,035
3,0	67	45	0,062	3,0	62	39	0,061
Fe_2O_3 , % об.	T_c , °C	ΔT_c , °C	ΔC_p , кДж/(кг·град.)	Fe_2O_3 , % об. (ЗПМП)	T_c , °C	ΔT_c , °C	ΔC_p , кДж/(кг·град.)
0,0	74	60	0,116	0,0	70	47	0,104
0,2	72	49	0,074	0,2	68	45	0,057
1,0	71	46	0,058	1,0	66	41	0,069
3,0	70	53	0,118	3,0	63	42	0,048

лиці, під дією ЗПМП значення T_c для обох типів композитів зменшується на 4–7 °С порівняно із відповідними вихідними зразками цих композитів, тоді як величина ΔT_c і зміна теплоємності ΔC_p в цілому, залишаються незмінними. Аналогічні зміни величини T_c під дією ЗПМП характерні і для композитів, наповнювачем яких були суміші ПАН і одного із оксидів металів.

Отже, проведені дослідження показали ефективність застосування ЗПМП до зміни структури композитів, наповнених як дисперсними нанорозмірними оксидами металів, так і їх сумішшю з діамантним поліаніліном. Дослідження гетерогенності та ефек-

тивного розміру мікрообластей гетерогенності показали, що магнітне поле дає змогу в широкому інтервалі змінювати ці характеристики композиційних полімерних матеріалів. Результати структурних досліджень і температурної залежності теплоємності композитів узгоджуються в тому, що ЗПМП сприяє процесам зростання ближнього трансляційного порядку міжвузлових фрагментів поліепоксиду як у вихідному стані, так і в стані композиції. Це проявляється у зменшенні C_p на всьому температурному інтервалі і стрибка C_p при переході через область склування.

Література

1. Віленський В.О., Овсянкіна В.О., Штомпель В.І., Керча Ю.Ю. // Доп. НАН України. – 2004. – № 7. – С. 131–136.
2. Віленський В.О., Овсянкіна В.О., Штомпель В.І. // Полімер. журн. – 2004. – 26, №1. – С. 26–32.
3. Штомпель В.І., Керча Ю.Ю. Структура линейных полиуретанов. – Киев: Наук. думка, 2008. – 248 с.
4. Кулезнев В.Н. Смеси полимеров. – М.: Химия, 1980. – 300 с.
5. Syohey Tamura, Jpn. Patent 61-266435, 1985.
6. Kratky O., Pilz I., Schmitz P.J. // J. Colloid Interface Sci. – 1966. – 21, N 1. – P. 24–34.
7. Годовский Ю.К. Теплофизические методы исследования полимеров. – М.: Химия, 1976. – 216 с.
8. Гинье А. Рентгенография кристаллов. Теория и практика: Пер. с англ. – М.: Физматгиз, 1961. – 604 с.
9. Віленський В.О., Демченко В.Л. // Полімер. журн. – 2008. – 30, № 2. – С. 133–140
10. Штомпель В.І., Демченко В.Л., Віленський В.О., Керча Ю.Ю. // Полімер. журн. – 2008. – 30, № 3. – С. 122–125.
11. Ruland W. // J. Appl. Cryst. – 1971. – 4, N 1. – P. 70–73.
12. Perret R., Ruland W. // Kolloid Z. – Z. Polymere. – 1971. – B.247. – S. 835–843.
13. Porod G. // Small-angle x-ray scattering /Ed. by O.Glatter, O. Kratky. – London: Acad. Press, 1982. – P. 17–51.

Надійшла до редакції 9 липня 2008 р.

Влияние постоянного магнитного поля на структуру композитов на основе эпоксидного полимера и оксида Fe(III) или Al(III)

В.Л. Демченко, В.И. Штомпель, В.А. Виленский, Ю.Ю. Керча

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

Исследовано влияние постоянного магнитного поля на структуру и удельную теплоемкость композитов на основе эпоксидного полимера и одного из оксидов металлов (Al_2O_3 , Fe_2O_3) или их смеси с полианилином. Проведенные исследования показали эффективность применения ВПМП для изменения структуры композитов, наполненных как дисперсными наноразмерными оксидами металлов, так и их смесью с диамагнитным ПАН. Исследование гетерогенности и эффективного размера микрообластей гетерогенности показали, что магнитное поле позволяет в широком интервале изменять эти характеристики композиционных полимерных материалов. Результаты структурных исследований и температурной зависимости теплоемкости композитов согласовываются в том, что ВПМП оказывает содействие процессам роста ближнего трансляционного порядка межузловых фрагментов полиэпоксида как в исходном состоянии, так и в состоянии композиции.

The influence of the constant magnetic field on structure of composites on a basis of epoxy resin and oxide Fe(III) or Al(III)

V.L. Demchenko, V.I. Shtompel, V.O. Vilensky, Yu.Yu. Kercha

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

Study of influence of constant magnetic field (CMF) upon structure and specific capacities of composites on the base of polyepoxy and one from metal oxides (Al_2O_3 , Fe_2O_3) or their mixture with polyaniline had fulfilled. Carry out investigations show the effectiveness application of CMF for change of structure of composites, filled such as dispersed and nanosize of metal oxides or their mixtures with diamagnetic polyaniline. The study of heterogeneity and effective sizes of micro domains of heterogeneity had show that magnetic field allow change these characteristics of polymeric composite materials in wide ranges. Results of structure investigation and temperature dependence of heat capacities of composites are in agreement that CMF render the assistance of processes grows short-range order of inter knots fragments of polyepoxy as in virgin, so in composition states.