

PACS numbers: 61.05.cf, 62.23.Pq, 64.75.Va, 72.22.-d, 77.84.Lf, 81.70.Pg, 82.35.Np

Вплив природи мінеральних нанонаповнювачів на структуру та властивості нанокомпозитів на основі поліетиленгліколю

Е. А. Лисенков, Ю. П. Гомза, В. В. Клепко, Ю. А. Куницький*,
Л. Ю. Куницька**

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

**Технічний центр НАН України,
ул. Покровська, 13,
04070 Київ, Україна*

***Національний авіаційний університет,
просп. Комарова, 1,
03680 Київ, Україна*

За допомогою метод рентгеноструктурної аналізи, диференціальної сканівної калориметрії та імпедансної спектроскопії виконано дослідження структури та властивостей нанокомпозитів на основі поліетиленгліколю (ПЕГ) та силікатних нанонаповнювачів різної природи. Показано, що структура та властивості нанокомпозитів на основі ПЕГ істотно залежать від природи та вмісту нанонаповнювача.

The structure and properties of nanocomposites based on polyethyleneglycol and silicate nanofillers of different nature are studied using x-ray diffraction, differential scanning calorimetry, and impedance spectroscopy. As shown, the structure and properties of nanocomposites based on polyethyleneglycol substantially depend on nature and content of nanofiller.

С помощью методов рентгеноструктурного анализа, дифференциальной сканирующей калориметрии и импедансной спектроскопии выполнено исследование структуры и свойств нанокомпозитов на основе полиэтиленгликоля (ПЭГ) и силикатных нанонаполнителей разной природы. Показано, что структура и свойства нанокомпозитов на основе ПЭГ существенно зависят от природы и содержания нанонаполнителя.

Ключові слова: полімерні нанокомпозити, поліетиленгліколь, силікатні нанонаповнювачі, диференціальна сканівна калориметрія, імпедансна спектроскопія.

(Отримано 9 серпня 2010 р.)

1. ВСТУП

Полімерні нанокомпозити, як новий клас матеріалів, є об'єктами інтенсивних досліджень протягом останнього десятиліття [1–3]. Зростання інтересу до вивчення даних систем пояснюється тим, що вони мають кращу механічну стійкість та вищу термостабільність у порівнянні з ненаповненими полімерами. Покращення характеристик полімера відбувається вже при введенні малої кількості наповнювача (~1–5%) [4, 5]. Полімерні нанокомпозити є цікавими і з фундаментальної точки зору, оскільки нанорозмірні наповнювачі мають велику питому поверхню, з якою взаємодіють полімерні ланцюги. Тому, основні дослідження у цьому напрямку, протягом останнього часу, були спрямовані на удосконалення метод синтези та характеристик фізичних властивостей полімерних нанокомпозитів [4–7].

Монтморилоніт, гекторит і сапоніт — глинисті мінерали, які найчастіше використовуються для створення нанокомпозитів [8]. У природному стані шаруватим силікатам, природним йонообмінникам, властива висока гідрофільність, що виключає можливість їх диспергування в гідрофобних органічних середовищах. Заміна неорганічного обмінного йона на органічний з достатньо протяжним гідрофобним ланцюгом сприяє виникненню у частинок мінералу високої спорідненості до органічних середовищ, і дозволяє використовувати їх в якості наповнювача у полімерних нанокомпозитах [8]. З достатньо широкого кола глинистих мінералів найбільший інтерес у плані створення структуроутворювачів органічних середовищ представляє монтморилоніт. Це мінерал класу природних шаруватих алюмосилікатів з питомою поверхнею близько 700 м²/г. У вихідному стані мінерал переважно знаходиться в кальційовій формі [9]. Ще одним представником шаруватих силікатів, які використовуються для створення полімерних нанокомпозитів є лапоніт. Лапоніт — штучно синтезований мінерал, але за хемічною будовою є аналогом монтморилоніту.

В даний час існує обмежена кількість робіт [10, 11], в яких виконувалось порівняння впливу монтморилоніту та лапоніту на фізичні властивості полімерних нанокомпозитів. В літературі відсутня інформація про порівняння впливу природи шаруватих силікатів на процеси структуроутворення та релаксаційні властивості полімерних нанокомпозитів на основі природних мінералів. Тому метою даної роботи стало вивчення впливу природи та вмісту мінеральних анізотричних нанонаповнювачів різної морфології (монтморилоніт, лапоніт) на структуру, провідність, теплофізичні та релаксаційні властивості нанокомпозитів на основі поліетиленгліколю з $M_w = 1000$.

2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Для дослідження використовувалися суміші поліетиленгліколю та анізотричних нанонаповнювачів різної природи: органомодифікований монтморилоніт (ОММ) і органомодифікований лапоніт (ОЛП).

Поліетиленгліколь $M_w = 1000$, виробництва компанії Aldrich, був обраний в якості полімерної матриці. Монтморилоніт з Пижевського родовища попередньо очищували. Для полегшення переводу монтморилоніту в органоформу, останній заздалегідь переводили в натрійову форму шляхом п'ятикратного оброблення водної дисперсії мінералу (0,1 моль/л) розчином хлориду натрію. Потім мінерал відділяли від оброблюваного розчину центрифугуванням з подальшим відмиванням від хлориду натрію до негативної реакції на хлор-йон з азотнокислим сріблом. Органомодифіковані монтморилоніт та лапоніт одержували шляхом оброблення Na форми мінералів гексадецилтриметиламонійбромідом (виробництва компанії Merck) при температурі 75°C протягом 24 годин.

Перед використанням полімери зневоднювали нагріванням у вакуумі на протязі 2–6 годин при 80–100°C при залишковому тиску 300 Па. Наноккомпозити виготовлялись методом ультразвукового змішування в розтопі за допомогою ультразвукового диспергатора УЗН 22/44. Було виготовлено зразки з концентраціями наповнювачів 1%, 3% та 5%.

Для встановлення впливу наповнювача на структуру полімерної матриці в області малих (до 4 нм) просторових впорядкованостей застосовували методу ширококутного розсіяння Рентгенових променів (ШКРР), а в області більших (від 4 нм до 100 нм) впорядкованостей — методу малокутового Рентгенового розсіяння (МКРР). Використовували CuK_α -випромінювання з довжиною хвилі $\lambda = 0,154$ нм. Теплофізичні дослідження виконували в сухій атмосфері повітря в інтервалі температур від 0°C до 60°C при швидкості нагрівання 5 К/хв. методом модульованої ДСК на приладі Perkin Elmer DSC-2M. Діелектричні дослідження виконували з використанням методи імпедансної спектроскопії, реалізованої на базі імпедансометра Z-2000. Зразки розташовували між електродами комірки, при цьому вимірювали дійсну (Z') та уявну (Z'') частини імпедансу. Виміри виконували в температурному інтервалі від 0°C до 80°C і частотному діапазоні 2–7 МГц. Проміжок між електродами становив 0,11 мм.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

Більшість глинистих мінералів відносяться до класу шаруватих силікатів або філосилікатів, внаслідок того, що їх структура зазвичай являє шари, що складаються з силікатних або окисноалюміні-

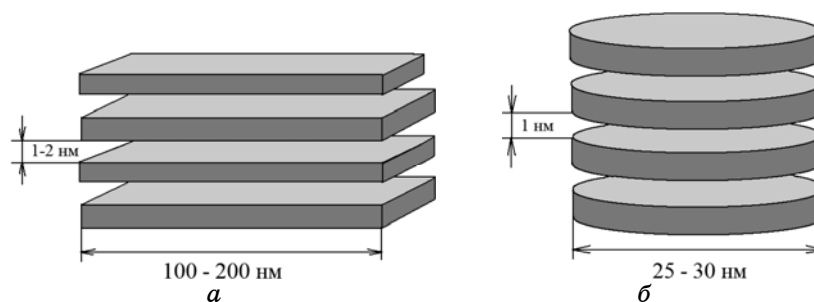


Рис. 1. Схематичне зображення будови шаруватих силікатів: *a* — монтморилоніту та *б* — лапоніту.

йових пластинок. Ці пластинки з'єднуються між собою в стопи, які називаються тактоїдами. Схематичне зображення тактоїдів, які утворюють ОММ та ОЛП наведено на рис. 1.

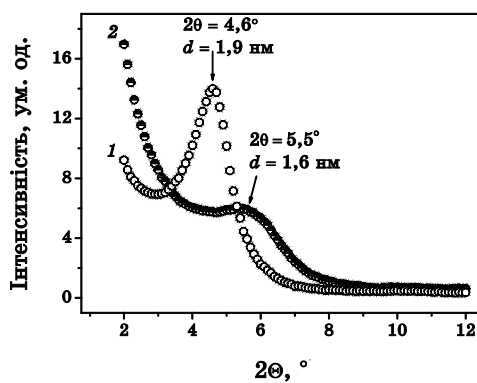


Рис. 2. Криві широкоточкового розсіяння рентгенових променів для: 1 — ОММ, 2 — ОЛП.

ТАБЛИЦЯ 1. Структурні характеристики нанокompatитів на основі ПЕГ-1000.

Зразок	$\theta_m, ^\circ (\pm 0,1^\circ)$	$\beta, ^\circ (\pm 0,05^\circ)$	$L, \text{ нм } (\pm 0,05 \text{ нм})$	$\chi_{\text{cryst}}, \%$
ПЕГ	23,3	0,75	11,80	78,3
ПЕГ-1% ОММ	23,3	0,90	10,00	52,0
ПЕГ-3% ОММ	23,3	0,75	11,55	49,8
ПЕГ-5% ОММ	23,3	0,75	12,55	46,3
ПЕГ-1% ОЛП	23,2	0,70	13,30	48,7
ПЕГ-3% ОЛП	23,2	0,70	13,45	45,0
ПЕГ-5% ОЛП	23,2	0,70	13,95	41,2

Монтморилоніт представляє собою довгасті пластини, довжиною від 100 до 200 нм (рис. 1, *а*). На відміну від ОММ, його синтетичний аналог лапоніт, являє собою сукупність пластин дископодібної форми з розмірами від 25 до 30 нм (рис. 1, *б*).

Залежно від методи приготування, при додаванні до шаруватих силікатів різноманітних модифікаторів, їх міжплощинна віддаль може змінюватися. У таких системах, віддаль між шарами залишається постійною по всьому об'єму, що дозволяє її визначити, наприклад, за допомогою ширококутного Рентгенового розсіювання. Міжплощинну віддаль d розраховували за Брегтовим рівнянням:

$$\lambda = 2d \sin \theta, \quad (1)$$

де λ — довжина хвилі характеристичного Рентгенового випромінювання ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$), яке використовувалось в дослідженні; θ — половина дифракційного кута.

На рисунку 2 зображено дані ШКРР для органомодифікованих монтморилоніту та лапоніту. Результати рентгенографічних досліджень свідчать, що ОММ характеризується значенням міжшарової віддалі d , що дорівнює 1,9 нм. На відміну від ОММ, міжплощинна віддаль органомодифікованого лапоніту складає 1,6 нм. З рисунка 2 видно, що для шаруватих силікатів різної природи характерна різна інтенсивність дифракційних рефлексів. Для ОММ вища інтенсивність максимуму може свідчити про те, що більшість матеріялу знаходиться в формі тактоїдів.

На рисунку 3 наведено ШКРР систем на основі ПЕГ та шаруватих силікатів різної природи, а в табл. 1 наведені положення дифрак-

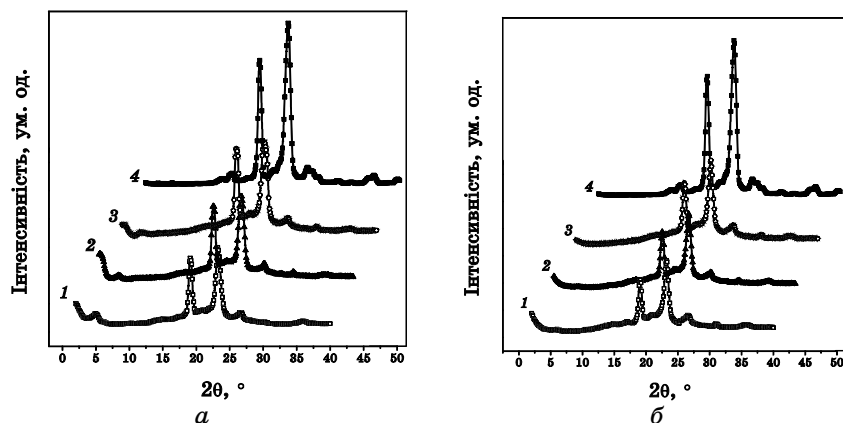


Рис. 3. Ширококутні дифрактограми наноккомпозитів на основі ПЕГ-1000, наповненого: *а* — ОММ, *б* — лапонітом. Вміст наповнювача: 1 — 0%, 2 — 1%, 3 — 3%, 4 — 5%. Для більшої наочності криві зміщено по осі x .

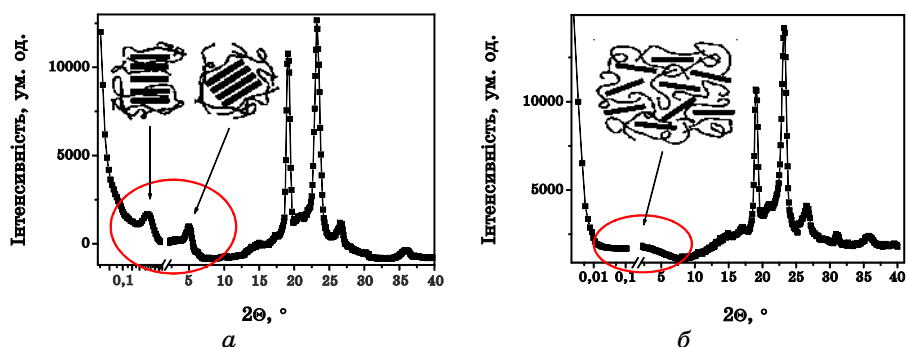


Рис. 4. Результуючі дифрактограми наноконкомпозитів на основі ПЕГ-1000, наповненого 5%: *a* — ОММ, *б* — лапонітом.

ційних рефлексів θ_m і значення їх півширин β . Видно, що всі досліджувані системи є частково кристалічними. На рисунку 3, *a* для наноконкомпозитів на основі ПЕГ-1000 та ОММ, при кутах розсіяння $\sim 5^\circ$, спостерігаються дифракційні рефлекси, які відповідають за міжплощинну віддаль ОММ. Інтенсивність цих піків збільшується зі зростанням вмісту ОММ у системі. На дифрактограмах для наноконкомпозитів на основі ОЛП (рис. 3, *б*) подібні піки не спостерігаються, що може бути свідченням повного руйнування тактоїдів лапоніту під час ультразвукового оброблення.

Для більш детального вивчення процесів, які відбуваються в системі полімер-шаруватий наповнювач, наноконкомпозити досліджували МКРР. Результуючі криві МКРР та ШКРР для наноконкомпозитів на основі ПЕГ-1000 та 5% наповнювача наведені на рис. 4. З рисунка 4, *a*, видно, що крива Рентгенового розсіяння ПЕГ-ОММ характеризується двома дифракційними максимумами, які відповідають різним міжплощинним віддальям d ОММ. Перший пік ($d = 3,7$ нм) вказує на інтеркаляцію ПЕГ у міжшаровий простір ОММ, а другий пік ($d = 1,9$ нм) дифракційні максимуми відповідають за незруйновані тактоїди ОММ [12]. На рисунку 4, *б* кристалічні піки, які відповідають за міжплощинну віддаль ОЛП — відсутні, що є безперечним свідченням повної ексfolіації [12].

Отже, згідно даних МКРР та ШКРР у системах, які містять ОММ, відбуваються часткові процеси інтеркаляції, а в системах з ОЛП — повна ексfolіація. Ця розбіжність може бути пов'язана з особливостями форми шаруватого наповнювача. Оскільки ОММ складається з довгих пластин довжиною до 200 нм, то для їх розшарування треба прикласти більшу енергію, ніж для розділення дисків ОЛП діаметром до 25 нм. Для наноконкомпозитів на основі ПЕГ-1000 та шаруватих силікатних наповнювачів, що мають частково кристалічну структуру, можна розрахувати ефективний розмір кристалітів, використовуючи формулу Шеррера [13]. В таблиці 1 наведено значення пі-

вширин, положень максимумів та розмірів кристалітів для систем на основі ПЕГ-1000, розрахованих за формулою:

$$L = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta_m}, \quad (2)$$

де β — кутова ширина дифракційного максимуму; k — коефіцієнт, залежний від форми зони кореляції (якщо форма невідома, то $k = 0,9$); θ_m — кутове положення дифракційного максимуму після попереднього врахування фонового розсіяння [13]. Для розрахунків ефективного розміру кристалітів для кожного нанокompозита використовували півширину найбільш інтенсивного максимуму.

З таблиці 1 видно, що кутове положення дифракційних максимумів ПЕГ-1000 практично не змінюється. Їх півширини, у випадку наповнення ОММ (рис. 3, а) спочатку збільшується зі збільшенням вмісту нанонаповнювача, що відповідає зменшенню ефективного розміру кристалітів, а потім зменшується до попереднього значення. Цей факт є свідченням додаткового розупорядкування частково кристалічного матеріалу полімерної матриці під впливом поверхні нанонаповнювача внаслідок обмеження конформаційного набору фрагментів полімерних ланцюгів. На відміну від ОММ, введення ОЛП у всьому концентраційному діапазоні призводить до зменшення півширини і до збільшення ефективного розміру кристалітів (рис. 3, б).

Для більш детальної аналізи впливу природи шаруватих силікатних наповнювачів на структуру нанокompозитів на основі ПЕГ-1000 оцінювали відносний ступінь кристалічності тих систем. Для оцінки χ_{cryst} досліджуваних зразків використовували формулу [14]:

$$\chi_{\text{cryst}} = \frac{Q_{\text{cryst}}}{Q_{\text{cryst}} + Q_{\text{am}}}, \quad (3)$$

де Q_{cryst} — площа дифракційного максимуму, що характеризує кристалічну структуру аморфно-кристалічного полімера, $(Q_{\text{cryst}} + Q_{\text{am}})$ — загальна площа дифракційного максимуму.

Значення, розрахованих за формулою (3), відносного ступеня кристалічності для систем на основі ПЕГ-1000 наведено в табл. 1. З таблиці 1 видно, що введення наповнювача суттєво знижує ступінь кристалічності ПЕГ. Проте при однаковому вмісті наповнювачів різної природи, ОЛП пригнічує кристалічність більше ніж ОММ. Даний факт можна пояснити ексfolіацією лапоніту у нанокompозиті, що суттєво збільшує його питому поверхню. На відміну від нанокompозитів на основі ПЕГ-ОЛП, в системах на основі ПЕГ-ОММ відбуваються лише часткові процеси інтеркаляції, про що свідчать максимуми на дифрактограмах, які пов'язані з наявністю незруйнованих тактоїдів монтморилоніту.

На рисунку 5 наведено ендодерми топлення нанокompозитів на

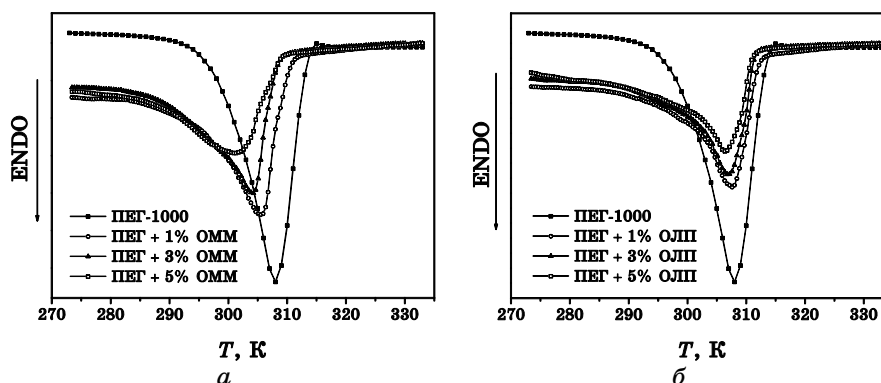


Рис. 5. Криві ДСК нанокompозитів на основі ПЕГ-1000, наповненого: *a* — ОММ, *б* — ОЛП.

ТАБЛИЦЯ 2. Теплові характеристики нанокompозитів на основі ПЕГ-1000.

Назва	T_m , К	ΔH_m , Дж/г	χ_c , %
ПЕГ	308,0	124,8	75,4
ПЕГ+1% ММТ	305,5	92,9	53,1
ПЕГ+3% ММТ	304,0	88,5	50,5
ПЕГ+5% ММТ	302,3	80,9	45,9
ПЕГ+1% ЛП	307,5	79,3	47,9
ПЕГ+3% ЛП	306,7	73,8	44,6
ПЕГ+5% ЛП	306,3	69,3	39,9

основі ПЕГ, одержані методом ДСК, а в табл. 2 наведено основні теплофізичні характеристики.

З рисунка 5 та табл. 2 видно, що шаруваті силікатні наповнювачі по різному впливають на полімерну матрицю ПЕГ-1000. Дана відмінність виявляється у температурі топлення нанокompозитів, яка у випадку наповнення ОММ знижується зі збільшенням вмісту наповнювача, а у випадку ОЛП — майже не змінюється. Ці результати добре корелюють з даними рентгеноструктурної аналізи, згідно яким, у присутності ОЛП формуються кристаліти більших розмірів, для топлення яких необхідно затратити більше енергії. У присутності ОММ, формуються кристаліти меншого розміру (табл. 1), для топлення яких витрачається менше енергії.

З теплових даних було розраховано ступінь кристалічності нанокompозитів на основі ПЕГ-1000 з використанням формули [15]:

$$\chi_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_{m,c}}, \quad (4)$$

де ΔH_m — міряна ентальпія топлення; $\Delta H_{m,c}$ — ентальпія топлення 100% кристалічного полімера (для ПЕО $\Delta H_{m,c} = 165,5$ Дж/г [16]).

Значення ступеня кристалічності χ_c для досліджуваних систем, розраховані за формулою (4), наведено в табл. 2. Дані значення добре корелюють зі значеннями відносного ступеня кристалічності χ_{Crist} , розрахованими за даними рентгеноструктурної аналізи. Видно, що введення ОЛП у полімерну матрицю, призводить до більшого зниження кристалічності ПЕГ-1000, ніж введення ОММ.

Аналізу результатів діелектричних досліджень виконували, використовуючи формалізм електричних модулів (M) та імпедансів (Z) [17]. Спочатку із експериментальних результатів розраховувались значення M' і M'' , — дійсної й уявної частини комплексного електричного модуля, — з використанням формул $M' = 2\pi f C_0 Z''$ та $M'' = 2\pi f C_0 Z'$, де Z' і Z'' — дійсна й уявна частини імпедансу (опору) відповідно; C_0 — місткість конденсатора у вакуумі; f — циклічна частота.

Формалізм електричних модулів дає змогу уникнути маскування релаксації провідності і одержати додаткову інформацію про релаксаційні процеси в досліджуваних поліелектролітах [17]. Спектри уявної частини комплексного електричного модуля для нанокомпозитів на основі ПЕГ-1000 подано на рис. 6.

Аналіза поданих на рисунку 6 залежностей показує, що при введенні наповнювача спостерігається зсув областей релаксації у бік вищих частот, що пов'язано з підвищенням сегментальної рухливості в композитних системах. Для нанокомпозитів, наповнених шаруватими силікатами різної природи, спостерігається однакова тенденція до зростання рухливості полімерних ланцюгів зі збільшенням вмісту наповнювача. З рисунка 6 видно також, що за однакового вмісту наповнювача релаксаційний максимум для систем наповнених ОММ, спостерігається при вищих частотах, ніж для систем наповнених ОЛП. Це свідчить про те, що введення в систему ОММ призводить до підвищення сегментальної рухливості поліетеру.

Використовуючи вираз $\tau_{\text{max}}(1/T)$, а також значення f_{max} із залежностей $M''(f)$, були розраховані спектри часів релаксації для нанокомпозитів з різним вмістом наповнювачів [17]. Температурні залежності часів релаксації в координатах Арреніюсового рівняння подано на рис. 7.

Як видно з рис. 7, залежності $\tau_{\text{max}}(1/T)$ прямолінійні, що дає змогу описати їх за допомогою Арреніюсового рівняння для часів релаксації [17]:

$$\tau_{\text{max}} = \tau_0 \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right), \quad (5)$$

де E_a — енергія активації; k — Больцманнова стала; τ_0 — час релаксації при $T \rightarrow \infty$.

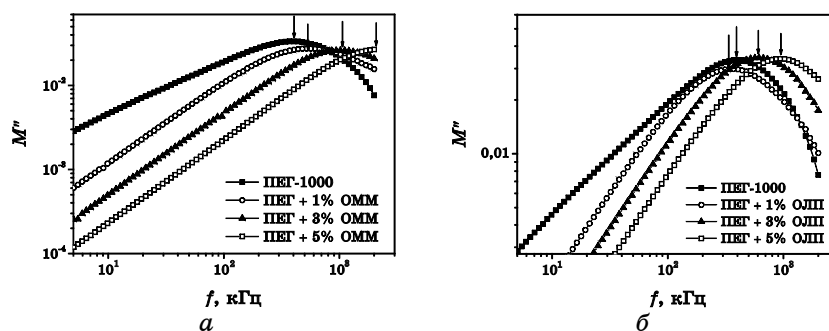


Рис. 6. Залежність уявної частини електричного модуля від частоти при температурі 40°C для нанокompозитів на основі ПЕГ-1000, наповненого: *a* — ММТ, *б* — ОЛП.

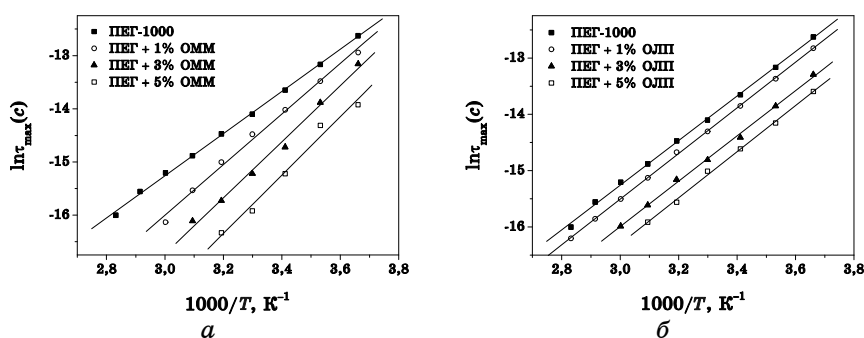


Рис. 7. Температурні залежності τ_{\max} для нанокompозитів на основі ПЕГ-1000, наповненого: *a* — ММТ, *б* — ОЛП.

Результати розрахунку з експериментальних даних параметрів рівняння (5) наведено в табл. 3. Аналіза одержаних результатів показує, що енергія активації суттєво залежить від складу систем. Зі збільшенням вмісту наповнювача спостерігається зменшення часу релаксації, що є свідченням зростання молекулярної рухливості. Порівнюючи значення E_a та τ_{\max} в присутності силікатних наповнювачів різної природи, можна зробити висновок, що при однаковому концентраційному вмісті, введення ОММ більше впливає на дані параметри ніж введення ОЛП. При 5% вмісті ОЛП у системі час релаксації скорочується на 2 порядки, в порівнянні з ненаповненим ПЕГ-1000, тоді як введення ОММ, призводить до зменшення τ_{\max} приблизно на 4 порядки.

Для визначення розподілу механізмів поляризації на поверхні матеріалу і в об'ємі використовували формалізм імпедансів $Z''(Z')$ [17]. Залежності $Z''(Z')$ для чистого ПЕГ-1000 та нанокompозитів, наповнених шаруватими силікатами різної природи, наведено на рис. 8.

Ізотерми залежностей $Z''(Z')$ у класичному варіанті являють собою півкола, що мають відхилення в низькочастотній області. Ці відхилення є наслідком поверхневих поляризаційних ефектів, які стають більш очевидними зі зростанням температури, а отже, з посиленням сегментальної рухливості в полімерній системі. За частот, нижчих за частоту, що відповідає мінімуму Z'' (у випадку неявного вигляду мінімумів виконується апроксимація $Z'' \rightarrow Z^0$), поверхневі процеси домінують над об'ємними, а значення Z' цих мінімумів відповідають об'ємному опору матеріалу R_{dc} . Із залежностей комплексного електричного опору була визначена провідність при постійному струмі $\sigma_{dc} = \frac{d}{SR_{dc}}$, де: S — площа зразка; d — товщина

зразка. Температурні залежності σ_{dc} досліджуваних полімерних електролітів в Арреніусових координатах наведено на рис. 9.

Відомо, що ненаповнений ПЕГ-1000, може перебувати в аморф-

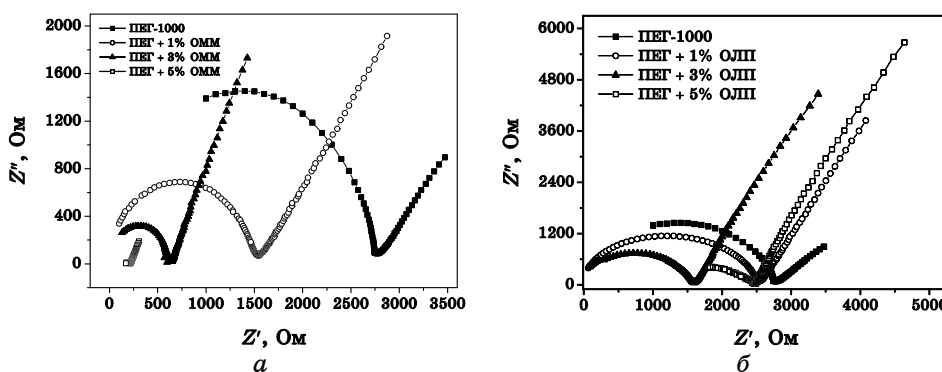


Рис. 8. $Z''-Z'$ -залежності для нанокompозитів на основі ПЕГ-1000, наповненого: a — ММТ, b — ОЛП.

ТАБЛИЦЯ 3. Розрахункові параметри для залежностей $\tau_{max}(T)$, апроксимованих Арреніусовим рівнянням.

Тип зразка	τ_0, c	E_a, eB
ПЕГ-1000	$2,5 \cdot 10^{-12}$	0,41
ПЕГ+1% ОММ	$8,8 \cdot 10^{-14}$	0,40
ПЕГ+3% ОММ	$5,4 \cdot 10^{-15}$	0,46
ПЕГ+5% ОММ	$1,9 \cdot 10^{-16}$	0,64
ПЕГ+1% ОЛП	$2,2 \cdot 10^{-12}$	0,32
ПЕГ+3% ОЛП	$1,6 \cdot 10^{-13}$	0,38
ПЕГ+5% ОЛП	$3,8 \cdot 10^{-14}$	0,44

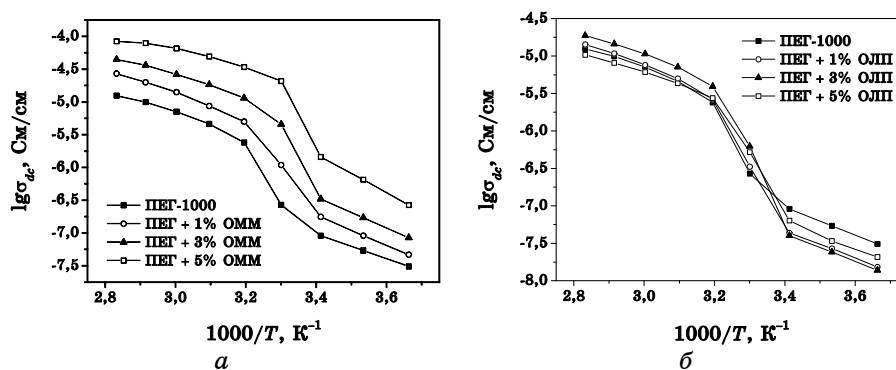


Рис. 9. Залежність провідності при постійному струмі від температури для нанокompatитів на основі ПЕГ-1000, наповненого: *a* — ММТ, *б* — ОЛП.

ТАБЛИЦЯ 4. Розрахункові параметри для залежностей $\sigma(T)$, апроксимованих Арреніюсовими рівняннями та ВТФ, частки вільного об'єму та фрагільності для систем на основі ПЕГ.

Назва зразка	Рівняння ВТФ			Фрагільність		Арреніюсове рівняння		
	B , К	T_0 , К	σ_0 , 10^{-4} СМ/СМ	D	f_g , %	$\ln \sigma_0$, СМ/СМ	E_a , eV	E_a/q , 10^{-19} Дж/Кл
ПЕГ-1000	542,7	216,5	7,0	2,5	0,7	-1,5	0,37	0,59
ПЕГ+1% ОММ	535,1	217,9	15,0	2,5	0,3	2,6	0,45	0,72
ПЕГ+3% ОММ	444,5	217,3	12,0	2,0	0,6	3,6	0,47	0,75
ПЕГ+5% ОММ	345,8	209,1	9,0	1,7	3,0	9,2	0,57	0,91
ПЕГ+1% ОЛП	658,8	204,5	12,0	3,2	2,0	-4,8	0,31	0,50
ПЕГ+3% ОЛП	580,8	208,4	11,0	2,8	1,6	-2,5	0,37	0,59
ПЕГ+5% ОЛП	438,4	216,5	2,6	2,0	0,8	-1,2	0,39	0,62

ній та кристалічній фазах. Транспорт йонів в аморфній фазі відбувається внаслідок сегментальної релаксації полімерного ланцюга. Тому температурна залежність йонного транспорту в цій фазі пов'язана з температурною залежністю релаксації полімерного ланцюга. Тому, для опису залежності провідності від температури використовують рівняння Вогеля–Таммана–Фальчера (ВТФ):

$$\sigma_{dc} = \sigma_0 \exp\left(-\frac{B}{T - T_0}\right), \quad (6)$$

де B — енергія псевдоактивації даного олігомеру, що визначається природою матеріялу, а точніше часткою вільного об'єму, характерного для даного полімера; T_0 — температура Вогеля, температура такого стану полімера, в якому частка вільного об'єму дорівнює ну-

лю; σ_0 — провідність при постійному струмі за умови $T \rightarrow T_0$.

З іншого боку, так як в кристалічній фазі, перескок йонних носіїв зарядів домінує над транспортом йонів, то залежність провідності від температури можна описати за допомогою Арреніусового рівняння:

$$\sigma_{dc} = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right), \quad (7)$$

де E_a — енергія активації. Значення E_a/q , у якому q — заряд йонного переносника, характеризує бльокувальний потенціал, який має подолати йон, щоб перескочити на сусіднє вакантне місце.

Для нанокомпозитів на основі ПЕГ-1000, для низьких температур характерна Арреніусова поведінка, тоді як при температурах вище температури топлення спостерігається поведінка ВТФ. При переході від Арреніусової поведінки, де домінують перескоки носіїв зарядів, до поведінки ВТФ, де йонний переніс відбувається завдяки сегментальній рухливості полімерних ланцюгів, відбувається різке зростання провідності [18].

Як видно з рис. 9, для всіх нанокомпозитів на основі ПЕГ-1000, в інтервалі температур від 40°C до 80°C залежність $\sigma_{dc}(T)$ можна описати за допомогою рівняння Вогеля–Таммана–Фальчера. Параметри рівняння ВТФ наведені в табл. 4. З таблиці 4 видно, що з введенням обох наповнювачів, енергія псевдоактивації помітно зменшується. Проте, введення ОММ призводить до більшої зміни енергії B , ніж введення ОЛП. Це є свідченням того, що ОММ чинить сильніший вплив на процеси сегментальної рухливості в системі. Отже, у розтопленому стані системи проявляють «неарреніусову» поведінку, що є наслідком вирішального впливу вільного об'єму на процеси переносу заряду. Збільшення рівня провідності зі збільшенням температури вказує на йонний тип провідності для даних композицій [17].

З рисунка 9. також видно, що при температурах нижчих за T_m (від 0°C до 20°C), залежність $\sigma_{dc}(T)$ можна описати за допомогою Арреніусового рівняння. Параметри апроксимації Арреніусовим рівнянням наведені в табл. 4. Видно, що значення енергії активації корелюють зі значеннями E_a , одержаними з використанням Арреніусового рівняння для часів релаксації.

Для оцінки параметрів фрагільності D і вільного об'єму f_g нанокомпозитів на основі ПЕГ-1000, використовували підхід, запропонований в [19]. Використовуючи вирази: $D = B / T_0$ та $f_g = (T_g - T_0) / B$ (T_g — температура склування), були розраховані параметри D та f_g . Дані розрахунків наведені в табл. 4. При обрахунках приймали $T_g = 220$ К. За класифікацією, запропонованою Енжелом [19, 20], система є фрагільною, якщо $D < 10$. Одержані значення D змінюються в межах 1,7–3,2, тобто досліджувані нанокомпозити на основі ПЕГ-1000 можна віднести до фрагільних. Це свідчить про значний вплив

вільного об'єму на процеси переносу заряду в системі. При цьому, із ростом вмісту наповнювача фрагільність системи зменшується.

Порівняння значень параметра вільного об'єму для наноккомпозитів на основі ПЕГ-1000 з різним вмістом наповнювача (табл. 4) показує, що вони суттєво відрізняються. При введенні в систему ОММ, f_g суттєво зростає, тоді як при введенні ОЛП, частка вільного об'єму помітно зменшується.

Провідність при постійному струмі для наноккомпозитів на основі ПЕГ-1000 зростає з підвищенням температури (рис. 9). Таке зростання рівня провідності легко пояснюється збільшенням сегментальної рухливості поліетерних ланцюгів з підвищенням температури. З рисунка 9. також видно, що рівні провідності наноккомпозитів значно залежать від природи шаруватого силікатного наповнювача. Так, у випадку наповнення ОММ, рівень провідності системи зростає зі збільшенням вмісту наповнювача. Дане зростання σ_{dc} пояснюється збільшенням частки аморфного матеріалу (рис. 3, 5, табл. 1, 2), в якому і відбувається йонний переніс, підвищенням кількості носіїв заряду за рахунок катіонів Na^+ , якими збагачений ОММ [21], а також за рахунок зростання частки вільного об'єму. Однак, введення в систему ОЛП призводить до зниження рівнів провідності зі збільшенням вмісту наповнювача. Таку поведінку σ_{dc} зі збільшенням вмісту наповнювача в системі, можна пояснити тим, що ОЛП, на відміну від ОММ, має менші розміри пластинок, і відповідно більшу питому поверхню. Хоча введення ОЛП і призводить до значного скорочення частки кристалічного матеріалу та підвищує рухливість сегментів, проте завдяки своїй великій поверхні значно зменшує частку вільного об'єму. Отже, частка вільного об'єму є визначальною характеристикою процесу переносу зарядів в системах на основі ПЕГ-1000.

4. ВИСНОВКИ

Структура, теплофізичні та діелектричні властивості наноккомпозитів на основі ПЕГ-1000 істотно залежать від природи та вмісту шаруватого силікатного наповнювача. В системах, наповнених ОММ, відбуваються часткові процеси інтеркаляції, тоді як в системах, які містять ОЛП — повної ексfolіації. З даних рентгеноструктурної аналізи та ДСК слідує, що введення ОЛП призводить до більшої аморфізації системи, ніж введення ОММ. Присутність ОЛП у системі, на відміну від ОММ, сприяє утворенню кристалітів більшого розміру, що призводить до підвищення температури топлення наноккомпозитів ПЕГ-ОЛП. На основі діелектричних досліджень показано, що варіюванням вмісту та природи силікатного наповнювача у полімерних наноккомпозитах на основі ПЕГ-1000 можна істотно впливати на релаксаційні процеси та провідність. Показано, що введення наповнювачів знижує час релаксації полімерних ланцюгів ПЕГ. Для сис-

теми ПЕГ–ОММ провідність збільшується з ростом вмісту наповнювача, а для системи ПЕГ–ОЛП — навпаки зменшується. Ця відмінність є наслідком зміни частки вільного об'єму, що має вирішальний вплив на процеси переносу зарядів у системах даного типу. Введення ОММ призводить до зростання частки вільного об'єму, а введення ОЛП, відповідно, до зменшення.

Автори висловлюють щире подяку співробітникам Інституту біоколоїдної хімії Лебовці М. І. та Бойку Ю. П. за надані зразки органіномодифікованих монтморилоніту та лапоніту, а також обговорення результатів досліджень.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. T. J. Pinnavaia and G. W. Beall, *Polymer–Clay Nanocomposites* (Chichester, UK: John Wiley&Sons Ltd.: 2000).
2. A. Dundigalla, S. Lin-Gibson, V. Ferreira, M. M. Malwitz, and G. Schmidt, *Macromol. Rapid Commun.*, **26**: 143 (2005).
3. M. M. Elmahdy, K. Chrissopoulou, A. Afratis, G. Floudas, and S. H. Anastasiadis, *Macromolecules*, **39**: 5170 (2006).
4. H. I. Inyang, S. Bae, G. Mbamalu, and S.-W. Park, *J. Mater. Civ. Eng.*, **19**: 84 (2007).
5. A. Loiseau and J. F. Tassin, *Macromolecules*, **39**: 9185 (2006).
6. W. Loyens, H. J. F. Maurer, and P. Jannasch, *Polymer*, **46**: 7334 (2005).
7. W. L. Qiu, M. Pyda, E. Nowak-Pyda, A. Habenschuss, and B. Wunderlich, *Macromolecules*, **38**: 8454 (2005).
8. S. Pavlidou and C. D. Papaspyrides, *Progress in Polymer Science*, **33**: 1119 (2008).
9. L. B. Paiva, A. R. Morales, and F. V. Diaz, *Applied Clay Science*, **42**: 8 (2008).
10. E. A. Stefanescu, P. J. Schexnailder, A. Dundigalla, I. I. Negulescu, and G. Schmidt, *Polymer*, **47**: 7339 (2006).
11. C. Stefanescu, W. H. Daly, G. Schmidt, I. I. Negulescu, *Polymer*, **49**: 3785 (2008).
12. D. R. Paul and L. M. Robeson, *Polymer*, **49**: 3187 (2008).
13. А. Гинье, *Рентгенография кристаллов. Теория и практика* (Москва: Физматгиз: 1961).
14. Ю. С. Липатов, В. В. Шилов, Ю. П. Гомза, Н. Е. Кругляк, *Рентгенографические методы изучения полимерных систем* (Киев: Наукова думка: 1982).
15. В. А. Берштейн, В. М. Егоров, *Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров* (Ленинград: Химия: 1990).
16. H. W. Chen and F. C. Chang, *Polymer*, **42**: 9763 (2001).
17. A. Kyritsis, P. Pissis, and J. Grammatikakis, *J. of Polymer Sci. Part B: Polymer Physics*, **33**: 1737 (1995).
18. F. Croce, G. B. Appetecchi, L. Persi, and B. Scrosati, *Nature*, **394**: 456 (1998).
19. C. A. Angell, C. T. Imrie, and M. D. Ingram, *Polymer Int.*, **47**: 9 (1998).
20. C. A. Angell, *J. Non-Cryst. Solids*, **131–132**: 13 (1991).
21. S. Kim and S.-J. Park, *Solid State Ionics*, **178**: 973 (2007).