

Ю.В. Бардадим, В.О. Віленський

Вплив фізичних полів на теплофізичні і діелектричні властивості епоксидних композитів

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, 48, Харківське шосе, Київ 02160, Україна, e-mail: ferocen@i.ua

Створення композитних матеріалів із прогнозованим комплексом властивостей є однією із найголовніших цілей досліджень матеріалознавства на сьогодні. Уперше було проведено теплофізичні і діелектричні дослідження поліепоксидної матриці композитів, і композитів наповнених оксидами металів CdO, PbO, Cr₂O₃, при нормальних умовах і дії постійних фізичних полів. Відмінності тангенса діелектричних втрат визначається змінами топологічної структури внаслідок впливу зовнішніх факторів на протікання реакції поліприєднання і формування тривимірної сітки. Накладання фізичних полів під час тверднення епоксидного полімеру стимулює зменшення енергії активації, але одночасно сприяє зростанню температури склування і підтверджує висновок про зміну конформаційного набору міжвузлових фрагментів у процесі формування хімічної сітки епоксидного полімеру під дією зовнішніх фізичних полів.

Ключові слова: оксид металу, поліепоксид, фізичні поля, композит.

Стаття постуила до редакції 09.08.2016; прийнята до друку 05.12.2016.

Вступ

Створення композитних матеріалів із прогнозованим комплексом властивостей є однією із найголовніших цілей досліджень матеріалознавства на сьогодні. Використання фізичних полів є досить недорогим та безпечним методом для досягнення поставлених цілей.

Результати інтенсивних досліджень останнього десятиліття переконали навіть скептиків у впливі фізичних полів на структуру і фізико-механічні властивості полімерів. Обробка фізичними полями дозволяє комплексно поліпшити фізико-механічні властивості композитних матеріалів, а також може в ряді випадків замінити більш тривалу і енергоємну термообробку, що проводиться з метою прискореної релаксації дефектної структури і її стабілізації в різних матеріалах [1-4]. У даній роботі показано результати дослідження впливу постійних фізичних полів на теплофізичні і діелектричні властивості полімерних композитів наповнених оксидами діаманітного або парамагнітного металів.

I. Експериментальна частина

Зразки композитів формували на основі

епоксидної смоли ЕД-20 (РФ) дигліцидилового етеру дифенілолпропану-А (ДГЕДФП-А) та твердника – триетилтетраміну (ТЕТА) фірми “Fluka” (США). Стехіометричне співвідношення становило 1 моль епоксидної смоли (ЕС) на 0,18 моль ТЕТА. Для наповнення епоксидної смоли використовували порошок оксидів металів CdO, PbO і Cr₂O₃ фірми «Merck Chemicals» (США). Гранулометричну оцінку оксидів металів проводили методом лазерної гранулометрії на приладі «Zetasizer HS 1000» фірми Malvern (UK). Встановлено, що середній розмір частинок CdO становить 190 нм; у розподілі PbO присутні дві фракції із середнім розміром 100 - 200 нм (47,1 %) та 400 - 600 нм (52,8 %); а для Cr₂O₃ – 216 нм (60,1 %) та 699 нм.

Досліджувались зразки складу ЕП, ЕП –Cr₂O₃, ЕП –CdO, ЕП –PbO, а також зразки складу ЕП – (Cr₂O₃ + CdO), ЕП – (Cr₂O₃ + PbO), ЕП – (PbO + CdO), взятих у рівних об’ємних частках. Концентрація оксидів металів або їх сумішей становила 3 об. %, а наповнювача ПАН – 1 об. %. Поверхню наповнювачів обробляли 3% розчином епоксидної смоли в ацетоні при перемішуванні на магнітній мішалці протягом 1 год, потім додавали певну кількість смоли змішування тривало 1 год. Далі додавали стехіометричну щодо маси смоли кількість ТЕТА, перемішували 30 хв, вакуумували

протягом 30 хв і виливали на тефлонові пластини [5, 6]. Зразки отверджували за нормальних умов (н. у.) при 293 К, 760 мм. рт. ст. та під дією постійного магнітного поля (ПМП) з $H = 2 \cdot 10^5$ А/м або постійного електричного поля (ПЕП) з $E = 1,5 \cdot 10^4$ В/м за температури 293 - 297 К впродовж 24 год. Створені полімерні композиції піддавали температурній стабілізації при 333 ± 2 К протягом 24 год, після чого зразки вважали готовими до досліджень.

Термостабілізовані зразки досліджували методом диференціальної сканувальної калориметрії (ДСК) з використанням установки Universal V4.7A TA Instruments Q2000 (DSC). Маса зразка становила 10 - 20 мг та швидкість нагріву зразків 20 К/хв., атмосфера середовища -N₂.

Діелектричні характеристики мезокомполімерів [7] досліджували у повітряному середовищі. Діелектричну проникність ϵ' визначали відповідно до ГОСТ 22372 з застосуванням моста змінного струму P5079 (клас точності 0,5) на частоті 1,00 кГц. Час виміру діелектричних характеристик зразків не перевищував 4 с на певній температурі з діапазону 293 - 473 ± 2 К. Зразки у вигляді дисків розміром $0,0015 \times 0,0006$ м розміщували між плоскими електродами, виготовленими з фтористої бронзи, при цьому в усіх дослідженнях притиск електродів становив 0,1 МПа. Діелектричну проникність (ϵ') розраховували за формулою:

$$\epsilon' = Cd / Ae_0$$

$$\epsilon'' = \epsilon' \operatorname{tg} \delta$$

де C – ємність, d – товщина зразка, A – діаметр верхнього електроду, ϵ_0 – проникність вакууму ($\epsilon_0 = 8,85 \times 10^{-12}$ Ф/м), ϵ' – проникність досліджуваного зразка, ϵ'' – фактор втрат, відноситься до втрати електричної енергії поглинутої зразком.

Також було проведено метод визначення золь-фракції, що оснований на здатності вимиватися розчинної частки (золь-фракції) зразка розчинником і полягає у кількісному визначенні золь-фракції, не зв'язаної з полімерною сіткою (гель-фракція). Смужку фільтрувального паперу (патрон) розміром 30×80 мм склали довшою стороною навпіл і зшивали бокові сторони білими нитками. Наважку зразка (1 г), зважену на електронних вагах з точністю

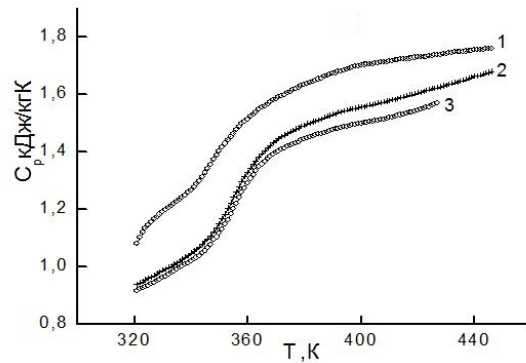


Fig. 1. Temperature dependence of the specific heat for the EP: 1) normal conditions; 2) constant magnetic field; 3) constant electric field.

0,0001г поміщали в патрон, після чого нитками прошивали сторону патрона через яку поміщали наважку зразка. Колбу екстрактора на 2/3 об'єму заповнювали бутилацетатом, поміщали у водяну баню і поступово нагрівали до 126° С, та кип'ятили 14 год. Періодично патрон виймали, поміщали на 30 хв. у термостат за температури 60 °С, а потім – в ексикатор з силікагелем. Зважували патрон і знову поміщали на 15 хв. у термостат. Всі операції повторювали до досягнення постійної маси патрона. Далі знову поміщали в екстракційну колбу і повторно визначали вміст золь-фракції вищеописаним методом до досягнення постійної маси патрона з наважкою.

II. Результати дослідження та їх обговорення

Були проведені дослідження питомої теплоємності поліепоксидної матриці (C_p , кДж/кг·К), залежно від змін умов тверднення і вмісту оксидів металів. На рис. 1 наведено термограму ЕП н.у. залежності питомої теплоємності від температури в інтервалі 320 – 450 К на якому спостерігається температурний релаксаційний перехід (табл. 1). Перехід від склоподібного стану (342 К) до «вискоеластичного» (362 К) відбувається при температурному інтервалі $\Delta T = 20$ К, при цьому

Table 1

Comparing the thermal characteristics of composites based on metal oxides formed under different conditions of curing

Samples	T _{сн.} К	T _{ск.} К	ΔT _{с.} К	C _{рн.} кДж/кг·К	C _{рк.} кДж/кг·К	ΔC _{р.} кДж/кг·К
ЕП _{н.у.}	342	362	20	1,291	1,529	0,238
ЕП _{ПМП}	341	371	30	1,052	1,451	0,399
ЕП _{ПЕП}	345	370	25	1,055	1,396	0,341
ЕП – CdO _{н.у.}	324	367	43	1,002	1,34	0,338
ЕП – PbO _{н.у.}	355	379	24	1,100	1,378	0,278
ЕП – Cr ₂ O _{3н.у.}	349	368	19	0,949	1,116	0,167
ЕП – (CdO + PbO) _{н.у.}	349	390	41	1,818	2,218	0,400
ЕП – (CdO + Cr ₂ O ₃) _{н.у.}	350	386	36	1,735	2,138	0,403
ЕП – (PbO + Cr ₂ O ₃) _{н.у.}	342	368	26	1,522	1,868	0,346

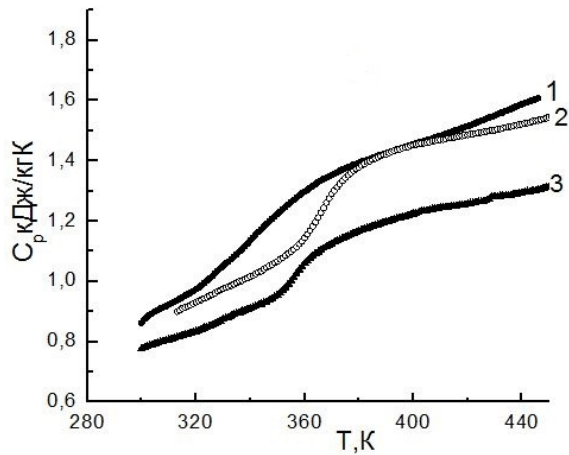


Fig. 2. Temperature dependence of the specific heat for the composites: 1) EP – CdO; 2) EP – PbO; 3) EP – Cr₂O₃.

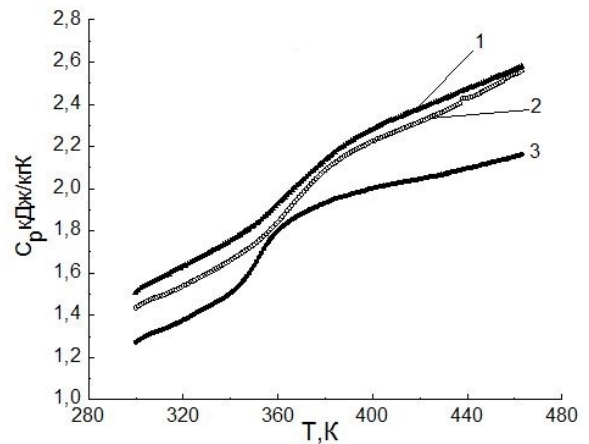


Fig. 3. Temperature dependence of the specific heat for the composites: 1) EP – (CdO + PbO); 2) EP – (CdO + Cr₂O₃); 3) EP – (PbO + Cr₂O₃).

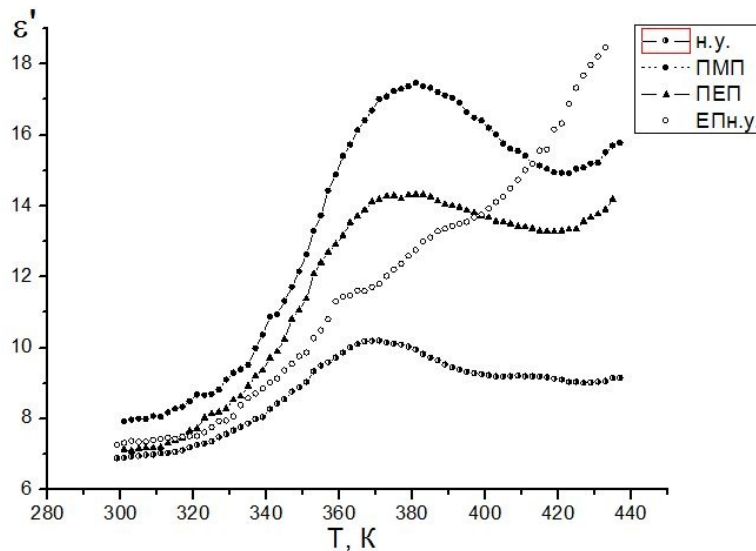


Fig. 4. The temperature dependence of the dielectric constant for the EP – CdO

стрибок теплоємності становить 0,238 кДж/кг·К. Термограма зразка сформованого у ПМП практично подібна до зразка розглянутого вище. Але на всьому температурному інтервалі спостерігається $C_{p \text{ ПМП}} < C_{p \text{ н.у.}}$ і відрізняється на $\sim 0,15$ кДж/кг·К. Тому утворена в ПМП сітка є більш пухкою за рахунок орієнтаційного впливу фізичного поля на диполі типу N – H; C – N; O – H; > C – O – C присутніх у складі поліепоксиду. Як результат впливу фізичних полів спостерігається зростання стрибку теплоємності від 0,238 кДж/кг·К до 0,399 кДж/кг·К.

Вплив ПЕП на тверднення ЕП також сприяє зростанню пухкості топологічної структури, але має складніший механізм орієнтацій ніж для ПМП. Зумовлений різними поляризаційними механізмами ПЕП на континуум молекул поліепоксиду і проявляє себе в нелінійності температурної залежності C_p на розглянутому інтервалі температур при порівнянні із зразками ЕП_{н.у.}, ЕП_{ПМП}.

Розглянуті вище особливості зміни теплофізичних характеристик зразків ЕП, сформованих при різних умовах тверднення,

дозволяють порівнювати їх із властивостями композитів наповнених оксидами металів або їх сумішами. Це дозволяє оцінити інтенсивність взаємодії системи ЕП ↔ Me_cO в ряду оксидів металів, що відрізняються природою. На рис. 2 наведено термограми питомої теплоємності композитів складу ЕП – CdO, ЕП – PbO, ЕП – Cr₂O₃. Особливістю цих кривих є проміжне положення термограми ЕП – PbO між ЕП – CdO і ЕП – Cr₂O₃. Про інтенсивність взаємодії ЕП в системі ЕП ↔ Me_cO свідчать зміни T_c і C_p композитів, що можна розглядати як реальний фактор у створенні послідовних систем «ЕП ⇒ композит» з передбачуваними змінами теплофізичних характеристик без додаткового хімічного втручання в полімерну складову.

На рис. 3 наведено термограми композитів, що містять суміш оксидів металів. Зміни величин питомої теплоємності пов'язанні з існуванням взаємодії типу ЕП ↔ (Me_cO ↔ Me_kO) ↔ ЕП між складовими композитів. Збільшення щільності пакування композитів призвело до загального

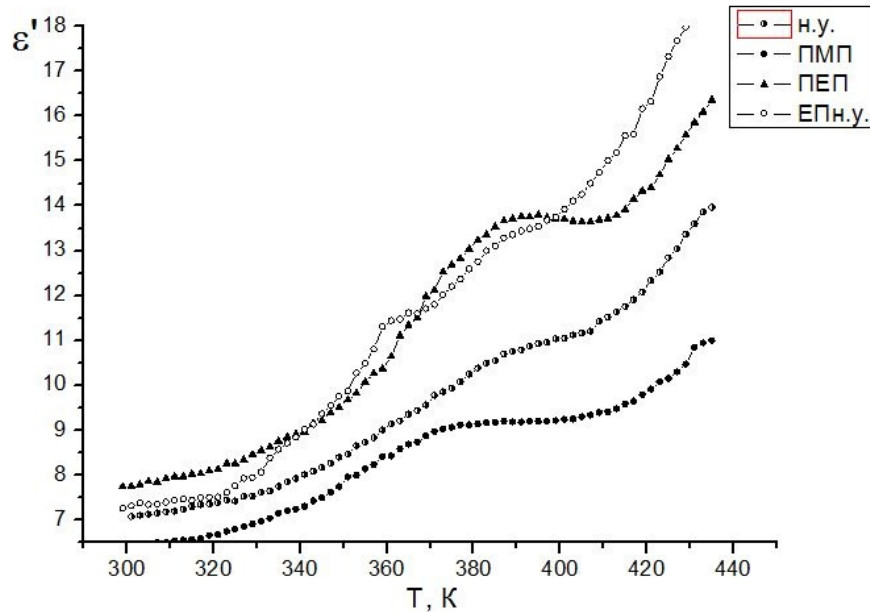


Fig. 5. The temperature dependence of the dielectric constant for the EP – PbO

зростання C_p на 1 кДж/кг·К. Зміни характеристик (ΔT_c , C_{pn} , C_{pk}) температурних переходів для композитів показують певну монотонну зміну від природи наповнювачів.

На рис. 4-5 наведено результати дослідження температурної залежності діелектричної проникності (ϵ') полімерних композитів на основі CdO, PbO і Cr_2O_3 , сформованих при різних умовах тверднення. Присутній α -перехід при 361 К та при 385 К, пов'язаний з розкльованням сегментів ДГЕДФП-А. Його положення співпадає з температурою завершення процесу розкльовання ЕП. Але на відміну від решти кривих температура залежність ϵ'_{EP} близька до лінійної залежності, тобто з ростом температури поляризація молекул поліепоксиду зростає.

Поява у середовищі континуума молекул ЕП частинок CdO докорінно змінює вигляд функції $f_{EP} = \epsilon'(T)$. Внаслідок взаємодії оксидів металів з матрицею суттєво зменшується величина діелектричної проникності на досліджуваному температурному інтервалі. Сама функція набуває екстремального вигляду в області α -переходу в поліепоксидній матриці (367 К). Процес розкльовання ЕП і зростання кінетичної рухливості міжвузлових фрагментів на інтервалі температур 370 – 440 К викликає зменшення діелектричної проникності композиту в цілому. Слід звернути увагу на появу нових температурних переходів на кривій при 393 К та 417 К, що свідчать про наявність взаємодій між ЕП та CdO. Криві, що характеризують функціями $f_2 = \epsilon'(ПМП, T)$ та $f_3 = \epsilon'(ПЕП, T)$ температурну залежність ϵ' композитів є достатньо подібні, а їх відмінність спричинена різними механізмами впливу фізичного поля на ЕП та частинки CdO. Симбатний ріст поляризації зразків змінним електричним полем завершується при досягненні α -переходу (375 К). Така вираженість

змін в діелектричній проникності композиту ЕП – CdO зумовлена особливостями тверднення.

Коректність даного припущення узгоджується з подальшими результатами представленими на рис. 5, 6. Криві $f_{PbO} = \epsilon'(T)$ діелектричної проникності зразків

ЕП – $PbO_{н.у.}$ і $EP_{н.у.}$ подібні і відрізняється лише кутом нахилу функції $f_{EP} = \epsilon'(T)$. Це вказує на меншу здатність до поляризації композиту у ПЕП. Температурний перехід при 381 К є α -переходом епоксидної матриці. Частинки оксиду свинцю взаємодіють з ЕП і обмежують кінетичну рухливість міжвузлових сегментів (табл. 1). Температурні залежності ϵ' композитів, сформованих при дії фізичних полів, узгоджуються з положенням про взаємодію частинок PbO з епоксидною матрицею в тім, що α – перехід для ЕП – $PbO_{ПМП}$ відповідає значенню для $EP_{ПМП}$ при 371 К, тоді як α – перехід для ЕП – $PbO_{ПЕП}$ знаходиться при 387 К (рис. 5). Така відмінність в положенні температурних переходів пов'язана з відмінністю механізмів впливу фізичних полів на молекулярний склад композиту ЕП – PbO. Вплив ПМП розповсюджується на полярні молекули, які частково обмежені у рухливості взаємодією з частинками оксиду свинцю, при цьому збільшують вільний об'єм епоксиолімеру і це не сприяє поляризації зразка у ПЕП. Відбувається поляризація всього континууму молекул, а на залишковий поляризаційний вплив після припинення дії поля додатково накладається поляризація. Це визначає не лише високу температуру скльовання, а також стрімке зростання функції $f_{PbO} = \epsilon'(T)_{ПЕП}$ після розкльовання зразка на інтервалі дослідження. Для ЕП – ($PbO + Cr_2O_3$) температурного перехід спостерігається при 325 – 327 К і більшим значенням ϵ' при 323 К ніж попередньо розглянуті зразки (рис. 6). Зростання діелектричної проникності обмежено α – переходом, після якого різко зменшується поляризація поліепоксидної матриці. При температурі 391 К

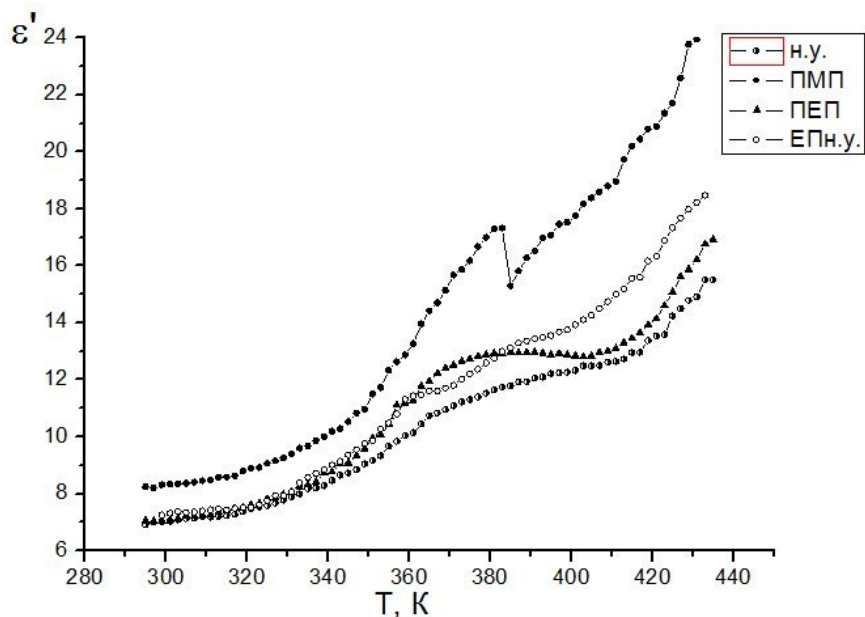


Fig. 6. The temperature dependence of the dielectric constant for the EP – Cr₂O₃

Table 2

Dependence EP sol fraction of composites and curing conditions

Зразок	Вміст золь-фракції Z _i , %		
	н.у.	ПМП	ПЕП
EP	0,035	0,261	0,702
EP – 3% CdO	1,834	1,648	1,775
EP – 3% (CdO + PANI)	0,661	0,689	0,864
EP – 3% PbO	0,636	0,953	0,814
EP – 3% (PbO + PANI)	0,891	1,911	2,0288
EP – 3% Cr ₂ O ₃	1,234	1,201	1,168
EP – 3% (Cr ₂ O ₃ + PANI)	1,420	1,3031	1,016
EP – 3% (PbO + Cr ₂ O ₃)	1,003	–	–
EP – 3% (Cr ₂ O ₃ + CdO)	2,232	–	–
EP – 3% (PbO + CdO)	0,973	–	–

величина ϵ' стає константою. Слід звернути увагу, що після 323 K починається температурна зміна проникності. Зразки композитів, сформованих у н.у. і при дії ПЕП є подібними. Складність поляризаційного впливу ПЕП на тверднення композиту проявляється у неоднорідності протікання α – переходу у два етапи при 365 K і 381 K. Такий самий перехід від поляризації до деполіаризації полімерної матриці характерний і для зразка, сформованого при дії ПМП.

Було проведено визначення вмісту золь-фракції у зразках епоксидного полімеру та його композитів з оксидами металів, сформованих при різних умовах тверднення. Вміст золь-фракції (Z_i , %) у плівках розраховували за формулою:

$$Z_i = \frac{m_1 - m_2}{m}$$

де, m_1 – маса патрона з наважкою до екстракції, г; m_2 – маса патрона з наважкою після екстракції протягом n годин, г; m – наважка вихідного зразка, г.

Ці результати засвідчують, що загалом гель фракція композитів і композитів зберігається сталою в межах 99,2 - 97,98 % тоді, як гель фракція ненаповненої поліепоксидної матриці становить 99,97 - 99,3% (табл. 2). Ці результати дозволяють стверджувати, що наповнення ЕП оксидами металів, поверхня яких змочена епоксидною смолою, не заважає перебігу реакції поліпрієднання та утворення тривимірної хімічної зшивки, як у вихідному поліепоксиді, так і його композитах з оксидами металів різної природи.

Висновки

Дослідження теплофізичних властивостей епоксиполімеру отвердненого у ФП показало доцільність їх використання для модифікації сітчастих терморектопластів, а відмінність механізмів впливу полів на перебіг реакції поліпрієднання дозволяє направлено впливати на T_c та параметри ΔC_p ненаповненого ЕП. ДСК дослідження мезокомполімерів, створених відповідно до запропонованої ідеї призвело до загального зростання величини C_p полімерних матеріалів на 1 кДж/кгК на всьому температурному інтервалі дослідження, відбулись зміни характеристик

температурних переходів (ΔT_c , C_{p1} та C_{p2}).

Вдячність Автори роботи висловлюють подяку співробітникам Центру Колективного користування науковими приладами (ЦККП) НАН України «Теплофізичні дослідження та аналіз» в ІХВС НАН України за проведення теплофізичних досліджень методом ДСК.

Бардадим Ю.В. – молодший науковий співробітник;
Віленський В.О. – доктор хімічних наук, старший науковий співробітник.

- [1] Yu. I. Golovin, S. L. Gribanovsky, Journal of Controlled Release 10, 43 (2015).
- [2] T. Kim, L. He, Nanotechnology 22, 1 (2011).
- [3] M. Tobita, J. Rubb. Soc. Jpn. 76, 18 (2003).
- [4] Ju.V. Bardadim, V.O. Vilens'kij, Polimernij zhurnal 38(2), 115 (2016).
- [5] F.S. Yen, W.C. Chen, J.M. Yang, Nan. Lett. 2(3), 245 (2002).
- [6] O. Ozdemir, S.K. Banerjee, Geophys. Res. Lett. 11(3), 161 (1983).
- [7] S. Zhou, M. Antonietti, M. Niederberger, Small. 3(5), 763 (2007).
- [8] V.O. Vilens'kij, V.L. Demchenko, Polimernij Zhurnal 30 (2), 133 (2008).
- [9] V.L. Demchenko, V.O. Vilens'kij, Polimernij Zhurnal 31(2), 97 (2009).
- [10] L.I. Mirkin, Spravochnik po rentgenostrukturnomu analizu polikristallov (Fizmatlit, Moskva, 1961).

Y.V. Bardadym, V.O. Vilensky

The Influence of Physical Fields on the Thermal or Dielectric Properties of Epoxy Composites

*Institute of macromolecular chemistry of NAS of Ukraine, 48, Kharkivske Shause, Kyiv, 02160, Ukraine,
e-mail: ferocen@i.ua*

The latest developments in the field of materials to improve the physical and chemical properties is the use of physical modification of polymeric materials. The specimens of polyepoxy and composites on the base metal oxides CdO, PbO, Cr₂O₃ have been studied by methods of thermal and dielectric analysis. Blending physical fields during curing samples stimulates reduction of activation energy, but also contributes to the glass transition temperature and confirms the conclusion set conformational change in the interstitial fragments forming a grid Chemical oxirane polymers under the influence of external physical fields. Differences tanhesa dielectric loss determined topological structure changes due to the influence of external factors on the reaction polipryyednannya and forming a three-dimensional grid. Blending physical fields during curing samples stimulates reduction of activation energy, but also contributes to the glass transition temperature and confirms the conclusion set conformational change in the interstitial fragments forming a grid Chemical oxirane polymers under the influence of external physical fields. Differences tangents dielectric loss determined topological structure changes due to the influence of external factors on the reaction polyaddition and forming a three-dimensional grid.

Key words: physical fields, polyepoxy, mesocomposites, metal oxide.