

УДК 678.686:678.01:537.63

## Деякі фізичні характеристики релаксаційної структури наповнених епоксиполімерів

*В.О. Віленський, Л.А. Гончаренко, В.Л. Демченко, Ю.В. Бардадим*

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

*Використанням методів термомеханічного аналізу, теплопровідності, та циклів нагріву–охолодження досліджені зразки поліепоксиду та його композитів з оксидами металів Al(III) та Fe(III). Визначено енергії активації процесу розширення досліджених зразків та їх модулів пружності в залежності від концентрації наповнювачів та умов отверднення. Вперше встановлено, що зразки наповнених терморектопластів, отверднені у фізичних полях є смарт полімерами, що зберігають пам'ять про вихідний стан набутої структури.*

### Ключові слова:

У роботі [1] викладено генезу раніше невідомого явища для наповнених терморектопластів, яке автори назвали «релаксаційна структура зшитих композитів, отвердених у постійних магнітному або електричному полях». У роботі було висловлено думку про те, що регулювати властивості релаксаційної структури зшитого полімеру можна шляхом впливу на формування хімічної сітки поліепоксиду, за наявності оксидів металу та дією зовнішніх фізичних полів різної напруженості. Під їх впливом топологічна структура з системи хімічних і фізичних зв'язків між молекулами рідкої фази олігомеру та частинками дисперсних наповнювачів змінюється на структуру впорядковану – орієнтовану згідно з природою поля. При утворенні релаксаційної структури зшитого полімеру під дією електричного чи магнітного полів формується новий комплекс термодинамічних, теплофізичних, термомеханічних, фізико-механічних та інших властивостей. Саме встановлення характеристик релаксаційної структури та її здатність відтворюватись після температурного і часового впливу було метою цієї роботи.

### Експериментальна частина.

Зразки композитів створювали на основі епоксидної смоли ЕД-20 (дигліцидиловий етер дифенілолпропану А) ГОСТ-10577-84 виробництва РФ і отверджувача – триетилтетраміну (ТЕТА) виробництва заводу „РІАП“ Україна; для наповнення використовували оксиди заліза  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ТУ 6-09-1418-78, середній розмір частинок  $\langle d \rangle = 205$  нм) та алюмінію  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ТУ 6-09-426-75,  $\langle d \rangle = 245$  нм), а також поліанілін ( $\langle d \rangle = 0,9$  мкм), синтезований методом хімічно ініційованої полімеризації, описаним у роботі [2]. Порошки наповнювачів розтирали в ацетоновій суспензії та

сушили у вакуумній шафі за залишкового тиску 10 Па і температури 333 К. Для покращення змочування поверхні частинок наповнювачів матричним полімером їх обробляли 1 %-вим розчином епоксидної смоли в ацетоні протягом 1 год. перемішуючи на магнітній мішалці. Концентрацію оксиду металу чи комплексного наповнювача Me<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+ПАН, де Me<sub>2</sub>O<sub>3</sub> і ПАН взято в однакових об'ємних частках, змінювали від 0,2 до 19,0 % об. Методику приготування зразків докладно описано у роботі [2]. Композити отвердвали як за нормальних умов, так і під дією зовнішніх фізичних полів: ПМП із напруженістю ( $H$ )  $2 \cdot 10^5$  А/м чи ПЕП із напруженістю ( $E$ )  $3 \cdot 10^4$  В/м. Схеми установок наведено в роботі [3]. Усі зразки композитів одночасно піддавали температурній стабілізації за температури 333 К протягом 24 год., після чого їх вважали готовими до досліджень.

Термомеханічні властивості композитів досліджували на універсальній термомеханічній установці [4] у режимі аксіального стискання за питомого навантаження ( $\sigma_{\text{нр}}$ ) 2,56 МПа в інтервалі температур 293–600 К; композити у вигляді дисків розміром 0,005×0,006 м нагрівали зі швидкістю 2,5 К/хв; похибка вимірювання деформації ( $\epsilon$ ) від температури не перевищувала 5 %.

Теплопровідність ( $\lambda$ ) досліджували на установці, що за принципом дії не відрізняється від серійного приладу „ІТ- $\lambda$ -400“ Актюбінського заводу „Еталон“ (РФ) [5], але на відміну від останнього внаслідок модернізації на сучасну елементну базу має покращені характеристики вимірювання та реєстрації теплового потоку і відповідних температур. Температурний інтервал дослідження 290–430 К, швидкість нагрівання ядра вимірювальної комірки дорівнює 1,5 К/хв.

Похибка вимірювання  $\lambda$  на зразках розміром  $0,001 \times 0,015$  м не перевищувала 5 %.

Визначення лінійного температурного коефіцієнта розширення ( $\alpha$ ) епоксидного полімеру та його композитів, а також дослідження впливу циклічного нагрівання  $\leftrightarrow$  охолодження досліджуваних зразків на зміну  $\alpha$  та їх здатності до релаксації після температурного і часового впливу проводили на саморобному приладі, який складався зі скляної пірексової пробірки та стрижня (сталіх розмірів і ваги), алюмінієвої пісочної бані, регульованого електричного нагрівача, температурного захисного екрана, каліброваної термопари ХК для приладу DT-830B і катетометра В-630 з точністю вимірювання довжини зразка ( $\Delta l_0$ )  $1 \cdot 10^{-6}$  м. Вимірювання проводили в температурній області 290–450 К. Похибку величини  $\alpha$  визначали перевіркою холостого ходу приладу та повторними вимірами  $\alpha$  на вихідних термостабілізованих зразках і вона не перевищувала 1,5–2,0 %.

### Результати та їх обговорення.

Рис. 1а, б досить наглядно демонструє генезу явища температурної релаксації (розширення і стискання) структури зразків терморектопласту та його композитів, які були утворені в магнітному або електричному полях. Аналіз рисунків свідчить про те, що інтервал і сам процес температурної релаксації розширення зразків виражається функцією, близькою до лінійної, температура області існування визначається природою поля та оксиду металу. Аналітичні результати, подані в табл. 1, свідчать про те, що у сформованих у ПМП композитах температура області релаксації зразка змінюється довкола температурного інтервалу ( $\Delta T$ ), визначеного структурою епоксиполімеру (ЕП), а відмінності зумовлені особливостями формування структури композиту за участю певного ліганду будови  $\text{Me}^+\text{O}-\text{Me}^+\text{O}-\text{Me}^+$ . Електричне поле, як це показано в роботі [6], спричиняє більш

глибокі зміни в структурі матричного полімеру і в композиті з оксидом металу, менш здатним до комплексотворення. З даних таблиці видно, що в матричному полімері та композиті ЕП- $\text{Al}_2\text{O}_3$  спостерігаються два процеси температурної релаксації. Близькість температури початку релаксації ( $T_n$ ) до температури навколишнього середовища свідчить про низький рівень енергії активації ( $\Delta E_a$ ) процесу релаксації композиту цього складу. І навпаки – значна координаційна здатність  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  зумовлює високий поріг  $\Delta E_a$  композиту ЕП- $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (табл. 1).

Оскільки розвиток процесу релаксації при нагріванні зразків (рис. 1) за видом функції близький до рівняння  $y = (a - bx)$ , це відкриває можливість визначити  $\Delta E_a$  процесу релаксації за рівнянням Ареніуса:

$$\tau = A' \exp [\Delta H_2 / (RT)], \quad (1)$$

де:  $A' = (1/A) \exp(-\Delta S_2/R)$ ;  $A$  – константа;  $\Delta S$  – ентропія та  $R$  – універсальна газова константа. Відповідно до [7], це рівняння показує, що час релаксації у процесах, подібних до аналізованого, змінюється швидко та проявляє чітку залежність механічних і діелектричних властивостей від температури, внаслідок чого при обрахунках рівняння (1) замість  $\tau_i | T_i$  можна використовувати  $\varepsilon_i | T_i$ , відповідно до [7], робити заміну  $\Delta H_2 \rightarrow \Delta E_a$ . За таких підстановок у рівняння Ареніуса в табл. 2–5 наведено результати обрахунку  $\Delta E_a$  епоксиполімеру та композитів з  $\text{Me}_2\text{O}_3$  або  $\text{Me}_2\text{O}_3 + \text{ПАН}$  залежно від напруженості певного фізичного поля (табл. 2); від концентрації наповнювача в композитах виду ЕП- $\text{Al}_2\text{O}_3$ , ЕП- $\text{Fe}_2\text{O}_3$  та ЕП-ПАН або ЕП- $(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ПАН})$ , ЕП- $(\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{ПАН})$ , отверднених у наперед визначених полях з певною напруженістю (табл. 3–5).

Розбіжність значень  $\Delta E_a$  в таблицях коливається в межах  $\sim 15 \div \sim 40$  кДж·моль $^{-1}$  і це свідчить про те, що складові релаксаційної структури, що поступово «розморожуються» за цих температур, достатньо близькі

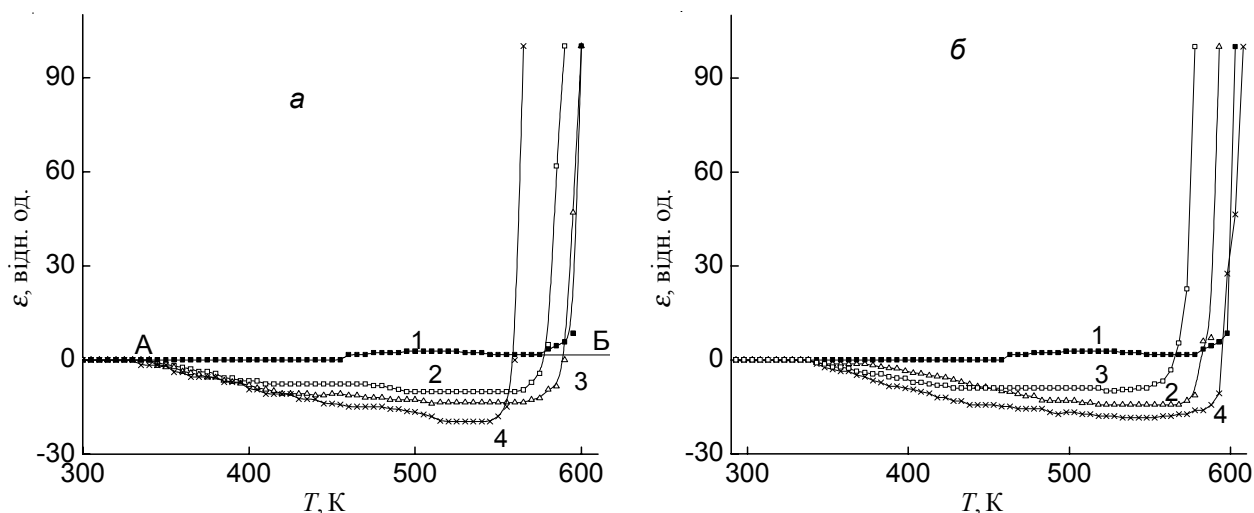


Рис. 1. Термомеханічні криві вихідного ЕП (1) і сформованих у ПМП (а) і в ПЕП (б) зразків: ЕП (2), ЕП+ $\text{Al}_2\text{O}_3$  (3) та ЕП+ $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (4)

Таблиця 1. Вплив постійного магнітного та електричного полів на температурні області релаксації терморектопласту та його композитів

Зразки	Магнітне поле $H=2 \cdot 10^5$ А/м			Електричне поле $E=1,5 \cdot 10^4$ А/м		
	Інтервал релаксації			Інтервал релаксації		
	$T_n$ , К	$T_k$ , К	$\Delta T$ , К	$T_n$ , К	$T_k$ , К	$\Delta T$ , К
ЕП	343	433	90,0	308 383	378 458	70,0 70,0
ЕП- $Al_2O_3$	333	418	85,0	293 428	438 498	145,0 70,0
ЕП- $Fe_2O_3$	343	443	100,0	353	423	70,0

за будовою; оскільки елементи структури ЕП і композитів формувались під впливом зростаючої густини хімічної сітки, вони априорі не могли бути ідентичними навіть за умови перебігу чітких реакцій поліприєднання. Додатковими факторами впливу на рівень  $\Delta E_a$  були наперед задані відмінності у координаційних здатностях металів в оксидах, у природі сталіх фізичних полів і визначені, додатковими дослідженнями, оптимальні величини напруженості магнітного ( $H=2 \cdot 10^5$  А/м) та електричного ( $E=3 \cdot 10^4$  В/м) полів. У цьому зв'язку ми не ставили за мету, на цьому етапі досліджень, встановлювати певні кореляції зміни величини  $\Delta E_a$  процесів розширення залежно від чинників, вказаних вище.

Значні відмінності величини температурного розширення ( $\varepsilon$ ) зразків, як це показано на рис. 1, показали необхідність визначення величини модуля пружності Юнга ( $E_{пруж}$ ) явища релаксації розширення композитів. Напруження, з яким діяв ендентер діаметром ( $d$ ) 0,01 см з силою ( $F$ ) 0,256 кг на зразок, визначали за формулою:

$$\sigma = F/d, \quad (2)$$

звідки  $\sigma = 25,6$  кг·см<sup>-2</sup>.

Модуль Юнга визначали за виразом [8]:

$$E_{пруж} = \sigma/\varepsilon, \quad (3)$$

Таблиця 2. Вплив напруженості фізичних полів на  $\Delta E_a$  процесів розширення композитів на основі різних за природою наповнювачів

$E$ , $10^4$ В/м	ЕП	ЕП-3 % $Al_2O_3$	ЕП-3 % $Fe_2O_3$
	$\Delta E_a$ , кДж·моль <sup>-1</sup>		
0	30,5	27,7	23,2
	–	12,9	16,4
1,5	30,6	21,3	31,2
3,0	27,7	25,7	30,7
4,5	26,8	20,1	15,7
6,0	24,8	34,8	20,0
$H$ , $10^5$ А/м	ЕП	ЕП-3 % $Al_2O_3$	ЕП-3 % $Fe_2O_3$
	$\Delta E_a$ , кДж·моль <sup>-1</sup>		
0	–	27,7	25,7
2,0	26,9	22,4	29,1
4,0	38,4	29,9	30,5
6,0	26,0	20,5	40,4
8,0	25,1	15,4	22,1

$$\text{де: } \varepsilon = (l_i - l_o) / l_o = \Delta l / l_o, \quad (4)$$

де:  $l_o$  – вихідна довжина зразка;  $l_i$  і  $\Delta l$  – досягнуте та визначене подовження зразка.

В табл. 6–8 наведено результати розрахунків  $E_{пруж}$  вихідних зразків композитів ЕП-ПАН та ЕП- $Fe_2O_3$  залежно від ступеня наповнення (табл. 6); зразків композитів: ЕП- $Al_2O_3$ , ЕП- $Fe_2O_3$  та ЕП-ПАН, отверднених у ПМП або ПЕП (табл. 7); у табл. 8 подані результати розрахунків  $E_{пруж}$  потрійних композитів ЕП-( $Al_2O_3$ -ПАН) та ЕП-( $Fe_2O_3$ -ПАН), сформованих за звичайних умов і для порівняння в ПЕП чи ПМП. Порівняння табл. 6 з даними [8] свідчить про те, що величина  $E_{пруж}$  при розширенні вихідних композитів ЕП-ПАН та ЕП- $Fe_2O_3$  добре узгоджується з величиною межі міцності при розриві для епоксидних композитів з 50 %-вим наповненням скляним (800 МПа) або вуглецевим волокнами (1000 МПа).

Таблиця 3. Вплив постійного магнітного поля та концентрації наповнювачів на  $\Delta E_a$  композитів, отверднених у постійному магнітному полі

$C$ , %, $H=2 \cdot 10^5$ А/м	ЕП- $n$ % $Al_2O_3$	ЕП- $n$ % $Fe_2O_3$	ЕП- $n$ % ПАН
	$\Delta E_a$ , кДж·моль <sup>-1</sup>		
0	–	–	–
0,2	22,6	26,9	31,6
1,0	20,3	29,2	23,2
3,0	25,9	26,3	18,5
5,0	23,4	31,3	25,2
9,0	26,2	26,0	28,9
19,0	28,9	27,4	25,2

Таблиця 4. Вплив постійного електричного поля, природи наповнювача та його концентрації на  $\Delta E_a$  процесів розширення композитів

$C$ , %, $E=1,5 \cdot 10^4$ В/м	ЕП- $n$ % $Al_2O_3$	ЕП- $n$ % $Fe_2O_3$	ЕП- $n$ % ПАН
	$\Delta E_a$ , кДж·моль <sup>-1</sup>		
0	30,5	30,5	30,5
0,2	31,6	14,9	15,4
1,0	26,6	21,3	38,5
3,0	21,0	27,8	40,2
5,0	32,1	31,0	34,2
9,0	22,5	23,5	30,0
		17,5	
19,0	21,2	34,2	–

Таблиця 5. Вплив природи фізичного поля та концентрації наповнювачів (потрійні системи) на  $\Delta E_a$  процесів розширення композитів

C, %   E=const	ЕП(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +ПАН)   ЕП-(Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +ПАН)	
	$\Delta E_a$ , кДж·моль <sup>-1</sup>	
0	–	–
0,2	27,9	27,3
1,0	31,9	23,2
3,0	25,7	18,6
5,0	24,1	23,4
9,0	26,2	21,2
19,0	–	22,9
C, %   H=const		
0		
0,2	22,0	21,8
1,0	27,8	25,6
3,0	24,0	17,5
5,0	24,1	19,8
9,0	26,9	24,8
19,0	23,6	19,3

Аналіз табл. 7, показує, що під впливом тверднення в ПМП величина  $E_{\text{пруж}}$  зростає в ряду ЕП-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> → ЕП-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> → ЕП-ПАН, досягаючи оптимальних значень у композитах на основі ПАН. Потрібно звернути увагу на те, що концентраційні зміни складу та тверднення композитів ЕП-ПАН у фізичних полях надає можливість змінювати  $E_{\text{пруж}}$  майже на ~30 %. Те, що таке зростання є результатом взаємодії складових органічної фази за умов впливу ПМП або ПЕП і

Таблиця 6. Залежності модуля пружності від ступеня наповнення композитів, отверднених у постійному магнітному полі

Об'єм. наповнювача, %	Модуль пружності розширення вихідних композитів ( $E_{\text{пруж}}$ ), МПа	
	ЕП-ПАН	ЕП-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
0	–	–
0,2	333,3	–
1,0	185,2	250,6
3,0	–	217,7
5,0	–	463,8
9,0	1641,0	–
19,0	–	805,0

зростання переривається досягненням порогу перколяції наповнювачем ПАН, показує визначну роль термодинамічної складової утворення релаксаційної структури в композитах ЕП-ПАН. Зрозуміло, що суміщення ЕП і ПАН переривається внаслідок досягнення фазової несумісності цих різних за структурним станом полімерів – зшитого ЕП і лінійного частково кристалічного ПАН [9]. Тверднення композитів у ПЕП виявляє очікуване симбатне зростання  $E_{\text{пруж}}$  від концентрації наповнювачів, а саме Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> та ПАН, які в [1, 2] були охарактеризовані як такі, що не утворюють стійких комплексів з донорно-акцепторними угрупованнями матричного ЕП. З побіжного аналізу змін  $E_{\text{пруж}}$  у розглянутих рядах композитів можна зробити висновок про те, що величина  $E_{\text{пруж}}$  зростає від 170 до 500 %, що уможливорює спрямовану зміну міцнісних

Таблиця 7. Порівняльні дані модуля пружності при розширенні композитів, отверднених у постійних магнітному або електричному полях (подвійні системи)

Об'єм, наповнювача, %	Модуль пружності розширення композитів ( $E_{\text{пруж}}$ ), МПа					
	Магнітне поле			Електричне поле		
	ЕП-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ЕП-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ЕП-ПАН	ЕП-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ЕП-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ЕП-ПАН
0	444,4	444,4	444,4	298,4	298,4	298,4
0,2	284,4	320,8	474,1	367,8	287,6	307,0
1,0	323,2	313,8	458,8	479,4	387,9	502,0
3,0	313,7	292,0	576,6	502,0	400,0	731,4
5,0	266,7	333,3	320,8	449,1	232,7	512,0
9,0	394,8	260,2	302,6	419,7	391,3	412,9
19,0	288,3	251,0	237,0	376,5	324,1	1480,2

Таблиця 8. Порівняльні дані модуля пружності при розширенні композитів, отверднених у постійних магнітному або електричному полях (потрійні системи)

Об'єм наповнювача, %	Модуль пружності розширення композитів ( $E_{\text{пруж}}$ ), МПа					
	Вихідний стан		Магнітне поле		Електричне поле	
	ЕП-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ПАН	ЕП-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ПАН	ЕП-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ПАН	ЕП-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ПАН	ЕП-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ПАН	ЕП-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ПАН
0	–	–	444,4	444,4	298,4	298,4
0,2	170,7	181,6	323,2	374,0	381,0	520,3
1,0	231,9	286,4	350,1	252,5	444,4	364,7
3,0	173,4	201,6	526,7	300,5	520,3	520,3
5,0	173,4	175,3	381,0	227,0	627,5	352,6
9,0	217,7	153,0	304,8	230,6	395,1	520,3
19,0	198,4	174,9	323,6	330,7	1122,8	323,3

ЕП, отверднений за н.у.

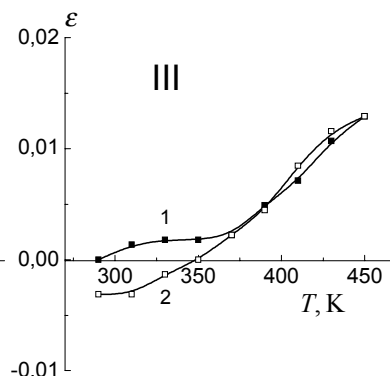
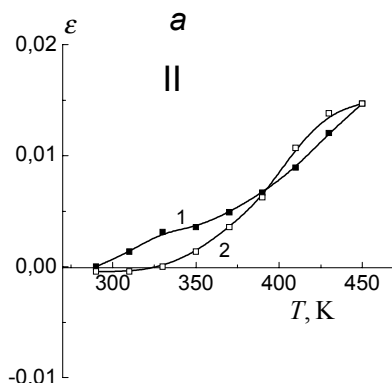
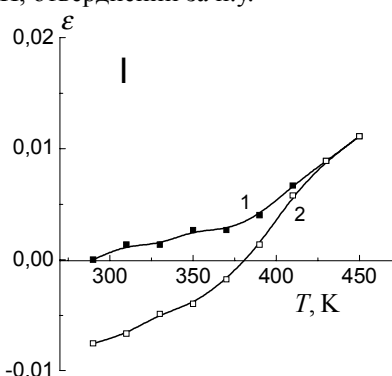
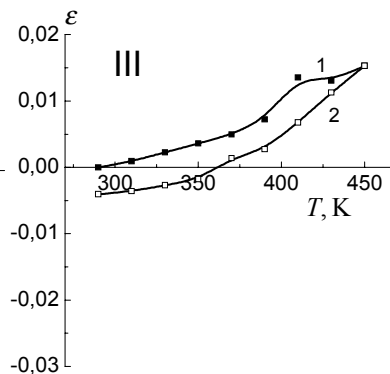
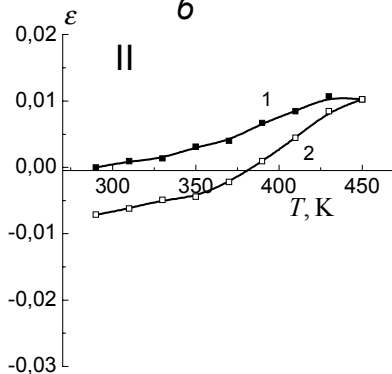
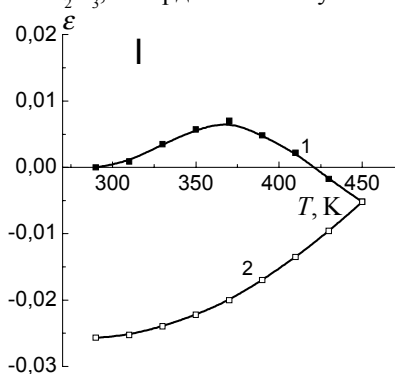
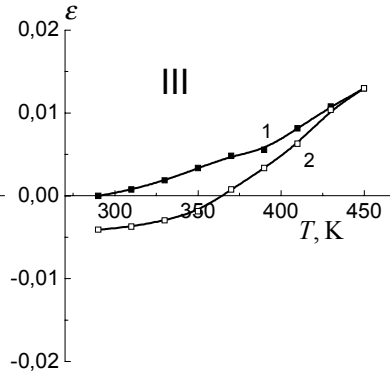
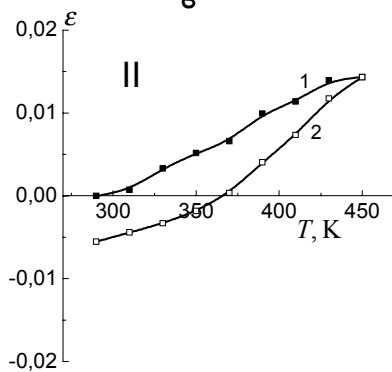
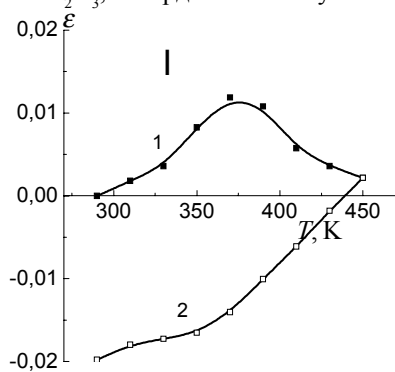
ЕП+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, отверднений за н.у.ЕП+Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, отверднений за н.у.

Рис. 2. Температурна залежність розширення (криві 1) і стискання (криві 2) ЕП (а) та композитів із Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (б) і Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (в). Усі зразки сформовано за н.у.

характеристик композитів.

Порівняльний аналіз даних табл. 7 і 8 показує, що  $E_{\text{пруж}}$  відповідних композицій складу ЕП-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ЕП-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+ПАН та ЕП-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ЕП-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+ПАН зростають після тверднення в магнітному та електричному полях, але всі композити ЕП-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+ПАН характеризуються меншими значеннями  $E_{\text{пруж}}$  і цим визначають роль ПАН як сумісника (компатибілізатора) фаз різної природи. В цілому ж дані табл. 6–8 свідчать про те, що зміною наповнювача, складу композиту та умов їх тверднення можна варіювати величину модуля Юнга в достатньо широких межах.

Проте залишається не доведеним, що релаксаційна структура термореактопласту здатна до циклічних

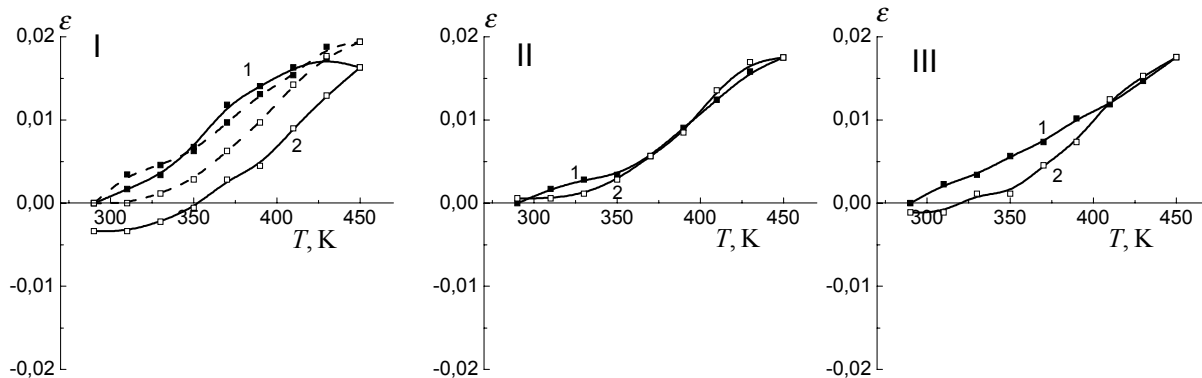
змін не тільки ініційованих температурними циклами «нагрівання↔охолодження», а й релаксацією об'єму в часі за умов температури навколишнього середовища. У зв'язку з цим наступною метою було проведення досліджень температурної залежності коефіцієнта лінійного розширення зразків ЕП, його композитів ЕП-3%Me<sub>2</sub>O<sub>3</sub> та ЕП-3%(Me<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+ ПАН), сформованих за звичайних умов і у фізичних полях. Для впевненості, що температурне розширення є інваріантним в широкому температурному діапазоні, дослідження проводили при квазілінійному нагріванні зразків в інтервалі температур 290–490 К. У роботі [10] слушно відмічалось, що релаксаційний процес у полімерах є еквівалентом втрати його пам'яті про

Таблиця 9. Зміни коефіцієнтів лінійного розширення ( $\alpha$ ) і відносної усадки ( $\varepsilon$ ) зразків епоксиполімеру та композитів, отверднених за нормальних умов та у фізичних полях після циклів нагрівання/охолодження

Умови отвердіння	$(\alpha \cdot 10^5) \cdot K^{-1}$			$(-\Delta l/l_0) \cdot 10^3$		
	I цикл	II цикл	III цикл	I цикл	II цикл	III цикл
ЕП						
н.у.	3,9	6,7	4,9	5,4	0	0
ПМП	15,2	11,7	5,3	16,8	1,6	9,1
ПЕП	14,0	9,0	10,2	5,6	1,7	2,8
ЕП+Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>						
н.у.	10,8	9,9	5,6	21,9	8,5	5,2
ПМП	14,4	11,9	8,6	9,3	7,2	0
ПЕП	13,3	8,8	7,6	11,6	7,6	2,1
ЕП+Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +ПАн						
н.у.	8,3	6,2	8,5	15,7	5,3	0
ПМП	11,0	8,2	7,3	18,6	0	0
ПЕП	12,9	9,5	9,5	15,5	0	0
ЕП+Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>						
н.у.	4,8	6,7	6,2	20,9	12,5	0
ПМП	17,5	7,2	5,2	2,6	2,6	1,0
ПЕП	16,4	7,7	8,9	12,0	2,8	7,3
ЕП+Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +ПАн						
н.у.	1,7	7,3	6,9	23,2	1,7	0
ПМП	10,4	8,1	9,6	17,4	5,1	0
ПЕП	12,6	8,4	10,2	19,3	14,5	0

вихідний стан, який займав континуум молекул на час  $\tau$  такий, що  $\tau = \tau_c$ , що є часом кореляції. Тому ми досліджували не тільки розширення  $\varepsilon = \Delta l/l_0$  від температури нагрівання, а й обернений процес – квазілі-

ЕП, отверднений у ПЕП



ЕП, отверднений у ПМП

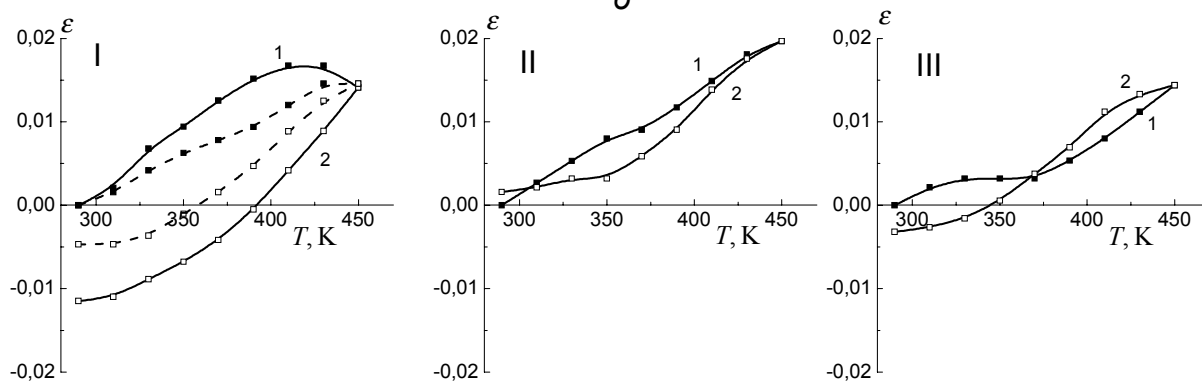


Рис. 3.

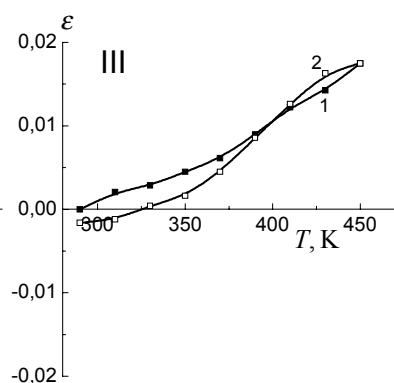
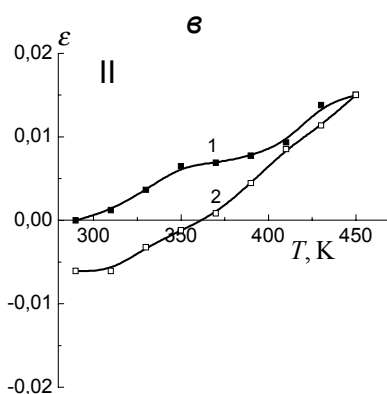
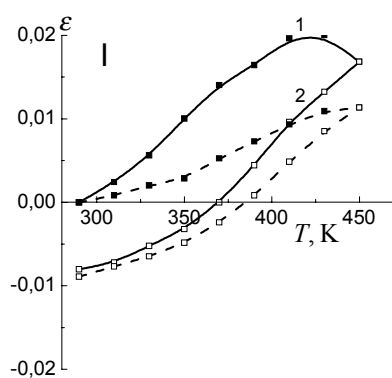
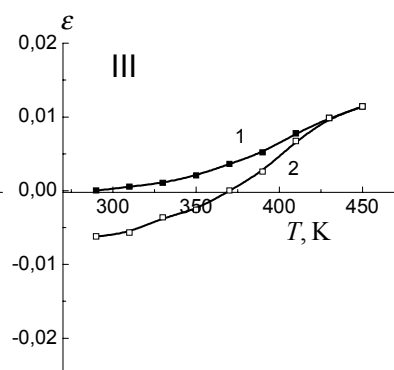
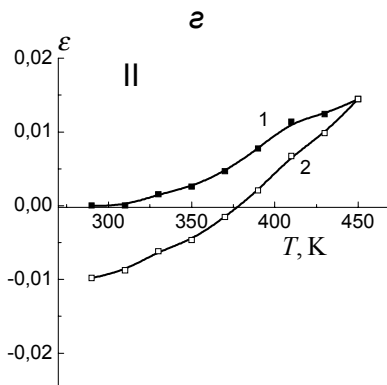
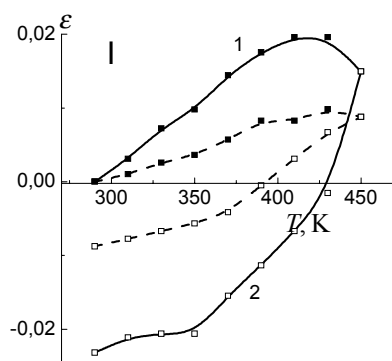
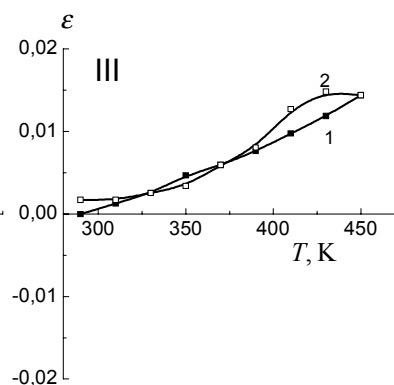
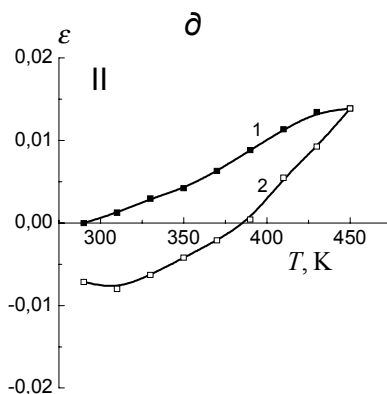
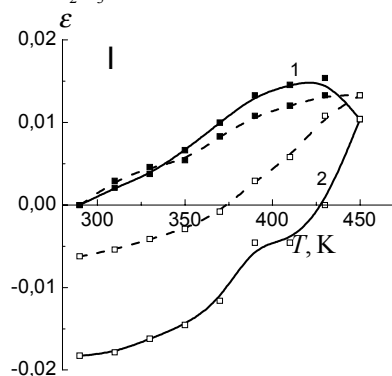
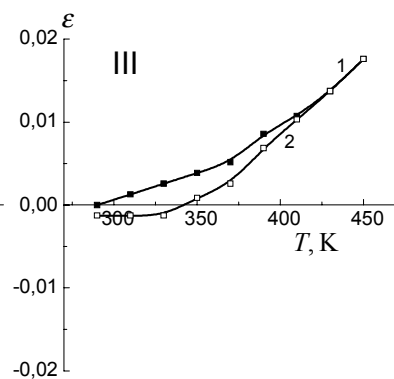
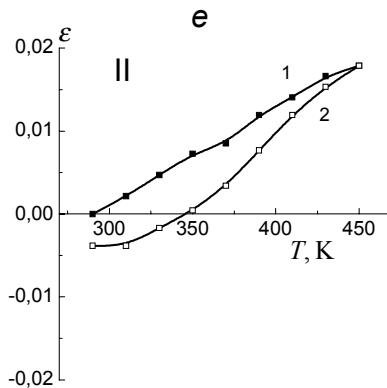
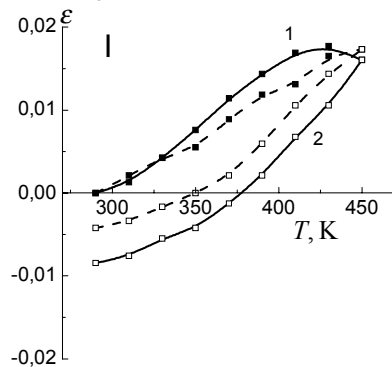
ЕП+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, отверднений у ПЕПЕП+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, отверднений у ПМПЕП+Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, отверднений у ПЕПЕП+Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, отверднений у ПМП

Рис. 3. Температурна залежність розширення (криві 1) і стискання (криві 2) зразків ЕП (а, б) і композитів із Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (в, г) і Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (д, е), отверднених у ПЕП (а, в, д) і в ПМП (б, г, е)

Таблиця 10. Порівняння змін  $\alpha$  в досліджених композитах з полімерами іншої структури, хімічної та термічної передісторії

$\alpha, K^{-1} :$ ЕП = $3,8 \cdot 10^{-5}$ ЕП   <sub>ЕП,МП</sub> = $14,0-17 \cdot 10^{-5}$ ЕП-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   <sub>ЕП,МП</sub> = $4,7-18 \cdot 10^{-5}$ ЕП-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   <sub>ЕП,МП</sub> = $6,2-14,8 \cdot 10^{-5}$	Тверда гума (ебоніт) – $1,9 \cdot 10^{-4}$ Вулканізована гума – $6 \cdot 10^{-4}$ Полівініліденфторид – $7,9 \cdot 10^{-5}$ Кополімеретилен-тетрафторетилен – $14 \cdot 10^{-5}$	[15]
	Полі(р-метилстирол) T < Tg – $7,5 \cdot 10^{-5}$ Tg < 440K – $16 \cdot 10^{-5}$ Кополімеретилен-вінілацетат – $16-25 \cdot 10^{-5}$	[16]

нійного охолодження від усадки ( $-\epsilon$ ) з метою визначення існування пам'яті у зразків, а також здатність композиту до відтворення вихідного стану континуальної структури.

На рис. 2а–в наведені результати трьох циклів «нагрівання  $\leftrightarrow$  охолодження» відповідно ЕП, ЕП-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> та ЕП-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, а в табл. 9 аналітичні розрахунки коефіцієнта лінійного розширення та відносної усадки ( $-\epsilon \cdot 10^{-3}$  см) зразків ЕП і композитів з різною передісторією. Температурне розширення зразків ЕП і композитів, сформованих за умов навколишнього середовища, виявляє притаманну їм відмінність структури. Перш за все важливо вказати, що отримані значення лінійного коефіцієнта розширення ЕП (рис. 2а) для трьох циклів нагрівання в діапазоні  $(3,4 \rightarrow 6,1 \rightarrow 2,8) \cdot 10^{-5}$  перебувають у межах довідникових даних [11], а саме  $(2-4) \cdot 10^{-5} K^{-1}$  і це доводить коректність наступних отриманих результатів. Дані рис. 2б, в повністю узгоджуються з структурними результатами робіт [12–14] про те, що композити ЕП з оксидами металів за гетерогенним станом і масштабом гетерогенностей структури відрізняються не лише від матричного полімеру, а й один від одного. З рисунків видно, що функція  $\epsilon=f(T, Me_2O_3)$  після досягнення  $T_c$  матричного полімеру  $\sim 370$  К міняє знак похідної і це свідчить про початок процесу усадки, що без сумніву пов'язано з процесами релаксації (впорядкування) хімічних і фізичних зв'язків зі стану, набутого в процесі формування хімічної сітки, до квазірівноважного. Це дійсно не рівноважний стан, оскільки континуум молекул композиту перебуває у стані кінетичної рухливості міжвузлових сегментів. Охолодження зразків до температури навколишнього середовища, як видно з кривих, відбувається не за лінійною функцією і кінцева величина :

$$\Delta\epsilon = \epsilon \uparrow - \epsilon \downarrow \neq 0, \quad (5)$$

де:  $\epsilon \uparrow$  – зміна лінійного розміру зразка при нагріванні, а  $\epsilon \downarrow$  – його усадка при охолодженні, і це є певною мірою значення набутого об'єму в ЕП, ЕП-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> та ЕП-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при валовому процесі перебігу реакцій поліпрієднання з формуванням хімічної сітки і його релаксації при переході до квазірівноважного стану структури зразка. Виходячи з цих міркувань, можна зробити висновок про те, що міра упорядкування поліепоксидної

матриці в процесі охолодження визначається здатністю «забути» вихідний стан макроланцюгів, сформованих за перебігу хімічних реакції за умов існування міжмолекулярних взаємодій за участю оксидів металів. У свою чергу, величину  $\epsilon \downarrow$  можна розглядати як міру енергії когезії парних взаємодій ЕП  $\leftrightarrow$  ОМе, як це видно з рис. 2а–в.

Цикли 2 та 3 показують, що кожний наступний цикл сприяє певному «впорядкуванню» структури поліепоксиду та його композитів з оксидами металів, і це надало підстави очікувати втрати пам'яті про вихідний стан зразків. Залишалось дослідити вплив фізичних полів на температурну релаксацію зразків, сформованих у певних фізичних полях з раніше визначеною напруженістю. На рис. 3а–е наведено циклічні криві «нагрівання  $\leftrightarrow$  охолодження» поліепоксиду, сформованого в ПМП або ПЕП, підданого трьом послідовним циклам, наведено дані композитів ЕП-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> та ЕП-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Основна мета наведених результатів – довести, що відкрите явище температурної релаксації епоксидного полімеру та його композитів з оксидами металів відтворюється і може бути прогнозовано змінено. Цикли нагрівання сприяють певному впорядкуванню континууму молекул ЕП і композитів, але як показали дослідження температурної релаксації (рис. 2а–в і 3а–е) зразків, витриманих за температури навколишнього середовища протягом 120 діб, ЕП і його композити, отверднуті в магнітному або електричному полях, пам'ятають структуру вихідного стану і поступово повертаються до вихідної структури, яку було названо *релаксаційною* (на вказаних вище рисунках вона наведена *штриховою лінією*). Для можливості подальшої аналітичної обробки результатів, а саме визначення енергетичних витрат на досягнення квазірівноважного стану при розширенні та його усадці можливе накопичення енергії, це може бути визначено з рівняння  $E = \kappa(T \uparrow - T \downarrow)$  при нагріванні та охолодженні зразка, з цією метою область визначення  $\alpha$  було обмежено температурним інтервалом 293–393 К. Розраховані коефіцієнти лінійного розширення та зміни величини  $\epsilon \uparrow$ , в тому числі і для деяких циклів нагрівання, наведено в табл. 9. З даних таблиці видно, що  $\alpha$  композитів можна спрямовано змінювати шляхом залучення оксидів металів з певною



здатністю до комплексоутворення ліганд металу – донорно акцепторні групи середовища поліепоксида, як це впливає з порівняння  $\alpha$ , в ряду  $\text{EP} \rightarrow \text{EP}-\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{EP}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; використання фізичних полів у подальшому регулюванні  $\alpha$  показує, що кращий ефект досягається за умови, коли лігандні комплекси утворені іонами металів з незначним координаційним впливом, як це має місце у порівнянні  $\text{Al}^{+3}$  та  $\text{Fe}^{+3}$  і підтверджується змінами  $\alpha$  в послідовності  $\text{EP}-\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{EP} \rightarrow \text{EP}-\text{Al}_2\text{O}_3$  (табл. 9); дані про зміни коефіцієнта  $\alpha$  чітко доводять, що в композиті  $\text{EP}+\text{Me}_2\text{O}_3+\text{ПАН}$  цей спряжений і жорстко ланцюговий полімер виконує роль сполуки сумішувача органічної матриці і неорганічного наповнювача, що супроводжується пластифікацією полімерної матриці. Ця закономірність чітко простежується на послідовності сполук  $\text{EP}-(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{ПАН}) \rightarrow \text{EP}-(\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{ПАН}) \rightarrow \text{EP}$ .

Важливо зауважити, що за набутою характеристикою  $\alpha$  епоксиполімери, наповнені оксидом металу, та отверднені у постійному ЕП/МП полі, як це видно з табл. 10, можуть замінювати полімери, що належать до інших класів високомолекулярних сполук і для досягнення значень  $\alpha$ , які реалізуються в отриманих нами композитах, мусять бути піддані хімічним, фізико-хімічним і термічним впливам.

У роботі [17] було досліджено вплив фізичного стану матричного полімеру на температурну залежність теплопровідності та теплоємності композитів з метою оцінки діапазону змін цих теплофізичних характеристик залежно від концентрації, природи оксиду металу та встановлення існування кореляційних зв'язків між коефіцієнтами  $\lambda$  та  $C_p$  для композитів топологічної структури. Цілком актуальним є розвиток попередніх досліджень з метою вивчення ефективності впливу ПАН, як компатибілізатора органічної та неорганічної фаз, на зміну температурної залежності теплопровідності композитів, а також визначити роль постійного магнітного поля у цих змінах.

На рис. 4 наведено результати порівняльних досліджень теплопровідності ЕП та його композитів, структуру яких можна визначити таким чином:  $\text{EP}-0,2\%(\text{Al}_2\text{O}_3)$  – це епоксидний полімер з дисперсним розповсюдженням  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (крива 1);  $\text{EP}-3\%(\text{Al}_2\text{O}_3)$  – епоксидний композит у процесі конденсації дисперсних частинок  $\text{Al}_2\text{O}_3$  у кластер (крива 2); і  $\text{EP}-19\%(\text{Al}_2\text{O}_3)$  – композит у стані мікрофазового розділення складових на органічну матрицю, нескінченний кластер з  $\text{Al}_2\text{O}_3$  та міжфазні шари (крива 3). Криві 1 і 2 свідчать про те, що зменшення гетерогенності структури композиту (крива 1), шляхом введення до його складу компатибілізатора ПАН, зумовлює зростання щільності пакування композиту та його теплопровідності. Послідовність композитів (криві 2 і 3), в яких зростає ступінь наповнення оксидом  $\text{Al}_2\text{O}_3$  та ПАН,

вказує на ефективний вплив суміщення фаз, яке вказує на зростання теплопровідності композитів.

У цілому, наведені на рис. 4 результати свідчать про те, що зміною складу композиту; залученням сполуки компатибілізатора та формуванням композиту у сталому магнітному полі можна цілеспрямовано змінювати теплопровідність композиту ( $\lambda$ ) майже удвічі. Про обґрунтованість цього алгоритму створення композиту переконують результати змін температурної залежності ( $\lambda$ ) ЕП, отвердненого за звичайних умов і умов дії ПМП з  $H = 2 \cdot 10^5 \text{ А/м}$ , теплопровідності більше, ніж 20 % (рис. 4). Цілком вмотивованим є висновок, що встановлені особливості зростання  $\lambda$  ЕП та його композитів, у тому числі сформованих у ПМП, слід пов'язувати з формуванням релаксаційної структури терморектопласту.

Отже, за результатами розрахунків енергії активації процесу розширення ЕП і його композитів з оксидами металів, отверднутих у постійних магнітному чи електричному полях  $\Delta E_a$  коливається в межах приблизно  $15-40 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$  і це свідчить про те, що елементи структури, які проявляють себе за цих температур, достатньо близькі за будовою, оскільки елементи структури ЕП і композитів формувались під впливом зростаючої густини хімічної сітки, вони *a priori* не могли бути ідентичними навіть за умови перебігу чітких реакцій поліприєднання. Додатковими факторами впливу на величину  $\Delta E_a$  були наперед задані відмінності в координаційних здатностях металів в оксидах і природі сталих фізичних полів.

Проведено системні дослідження циклів “розширення  $\leftrightarrow$  стиснення” зразків ЕП і його композитів з оксидами металів, у тому числі отверднених у постійних магнітному або електричному полях шляхом «нагрівання  $\leftrightarrow$  охолодження» в температурному інтервалі

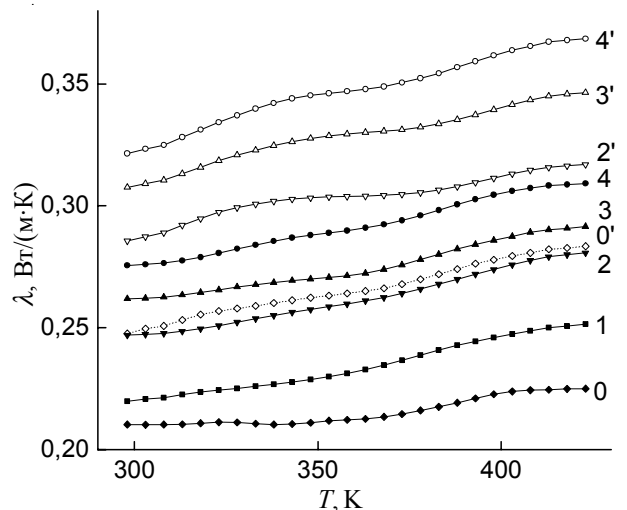


Рис. 4. Температурна залежність теплопровідності зразків ЕП (0, 0'), композиту  $\text{EP}+0,2\%\text{Al}_2\text{O}_3$  (1), композитів  $\text{EP}+0,2\%(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{ПАН})$  (2, 2'),  $\text{EP}+3\%(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{ПАН})$  (3, 3'),  $\text{EP}+19\%(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{ПАН})$  (4, 4'). Штрихами позначено зразки, сформовані у ПМП

293–393 К. Встановлено, що величину  $\alpha$  можна керувати змінювати в межах  $(3-20) \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ . Три послідовні цикли «нагрівання  $\leftrightarrow$  охолодження» показали, що зразки не втрачають пам'ять про вихідну структуру, а процеси часткового впорядкування комплексної структури «донорно-акцепторні групи ЕП – лігандні комплекси на основі оксидів металів» не впливають на відновлення релаксаційної структури навіть після 120 діб витримання зразків за температури навколишнього середовища.

Дослідження теплопровідності ЕП і його композитів з різною передісторією тверднення дали можливість зробити висновок про те, що використання ПАН як компатибілізатора неорганічної та органічної фаз, і тверднення композиту у сталому магнітному полі дає змогу спрямовано збільшувати теплопровідність композиту майже удвічі. Таке зростання теплопровідності епоксидного полімеру та його композитів, у тому числі отверднених у ПМП, автори пов'язують з формуванням релаксаційної структури терморектопласту.

## Література

1. Віленський В.О., Гончаренко Л.А., Демченко В.Л. // Полімер. журн. – 2011. – **33**, № 4. – С. 339-346.
2. Віленський В.О., Демченко В.Л. // Полімер. журн. – 2008. – **30**, № 2. – С. 133-140.
3. Овсянкіна В.О. Вплив фізичних полів на структуру та властивості бінарних систем на основі поліуретану та ацетобутират целюлози: дис. ... канд. хім. наук. – Київ, 2005. – 147 с.
4. Виленский В.А., Файнерман А.Е., Керча Ю.Ю. Физические методы исследования полимеров. – К.: Наук. думка, 1981. – 164 с.
5. Измеритель теплопроводности ИТ-Л-400 (Техническое описание и инструкция по эксплуатации). – ГОССТАНДАРТ СССР, 1979. – 36 с.
6. Віленський В.О., Демченко В.Л. // Вісник Київського ун-ту. Сер. фізико-математичні науки. – 2009. – № 1. – С. 227-232.
7. Bower David I. An Introduction to Polymer Physics. Chapter 6 “Mechanical properties I - time-independent elasticity”. – Cambridge University Press, 2002. – P. 162-166.
8. Stuart Barbara H. Polymer Analysis (Analytical Techniques in the Sciences (AnTS)). – Copyright 2002 by JOHN WILEY & SONS, LTD. Reprinted with corrections September 2003.–289 p.
9. Bhatra S., Khastgir D., Singha N.K., Lee J.H. // Progress in Polymer Sci. –2009. – **34**. – P. 783-810.
10. Bower D.I. An Introduction to Polymer Physics. Chapter 5.7 “Molecular motion”– Cambridge University Press, 2002. – P. 148-150.
11. Modern Plastics Handbook/ Modern Plastics, Charles A. Harper (editor in chief). – McGraw-Hill, 2000. – Appendix C (Important Properties of Plastics and Listing of Plastics Suppliers). – P. 1108-1169.
12. Віленський В.О., Демченко В.Л. // Полімер. журн. – 2008. – **30**, № 2. – С. 133-140.
13. Штомпель В. І., Демченко В. Л., Віленський В. О., Керча Ю. Ю. // Полімер. журн. – 2008. – **30**, № 3. – С. 233-238.
14. Демченко В.Л., Штомпель В.І., Віленський В.О., Керча Ю.Ю. // Полімер. журн. – 2008. – **30**, № 4. – С. 302-310.
15. Polymer Handbook, Third Edit., by J.Brandrup and E.M. Immergut. – John Wiley & Sons, 1989. – 698 p.
16. Polymer Data Handbook, Copyright 1999, Oxford University Press.Inc. Edited by James Mark, -1110 p.
17. Віленський В.О., Демченко В.Л., Керча Ю.Ю., Шут М.І. // Фізика конденсованих високомолекулярних систем. – Рівне, 2009. – Вип.13. – С. 18-23.

Надійшла до редакції 19 січня 2012 р.

## **Некоторые физические характеристики релаксационной структуры наповненных эпоксиполимеров**

*В.А. Виленский, Л.А. Гончаренко, В.Л. Демченко, Ю.В. Бардадым*

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

*Использованием методов термомеханического анализа, теплопроводности и циклов “нагрев–охлаждение” исследованы образцы полиэпоксида и его композитов с оксидами металлов Al(III) и Fe(III). Определены энергия активации процесса расширения изученных образцов, а также их модули упругости в зависимости от концентрации наполнителей и условий отверждения. Впервые показано, что образцы наповненных термореактопластов, отвержденные в физических полях, есть смарт полимеры, которые сохраняют память об исходном состоянии приобретенной структуры.*

**Ключевые слова:**

## **Some physical characteristics of relaxational structure of filled polyepoxy**

*V.O. Vilensky, L.A. Goncharenko, V.L. Demchenko, Yu.V. Bardadym*

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

*Using methods of thermomechanical analysis, heat conductivity and heating–cooling cycles of polyepoxy and its composites with oxides of metal Al(III) and Fe(III). specimens were studied. The energy activation of processes expansion of studied specimens and its modulus of elasticity vs. filler concentrations and conditions of curing were defined from results of investigation. First show, those specimens filled thermosets, carried into physical fields are smart polymers, which save memory about state of initial acquired structure.*

**Key words:**