

УДК 678.686:678.01:537.63

Термічні залежності діелектричних характеристик мезокомполімерів на основі епоксиполімеру та оксидів металів, сформованих у сталих фізичних полях

Ю.В. Бардадим, В.О. Віленський, В.В. Бойко, Т.В. Дмитрієва, В.І. Бортницький

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

Методами діелектричної спектроскопії, диференціально скануючої калориметрії, та мас-спектроскопії досліджені зразки епоксиполімеру та мезокомполімерів (МК) на основі ЕП, оксидів металів Cd і Pb, або їх суміші, отверднених за нормальних умов, під впливом постійного магнітного або постійного електричного поля. Як компатибілізатор органо-неорганічних складових композитів використовували дисперсний поліанілін, допований HCl. Порівняльні дослідження у ряду ЕП → ЕП + 3% Cd → ЕП + 3% PbO дали змогу встановити визначальну роль взаємодії ЕП ↔ MeO у формуванні структури та властивостей МК з урахуванням кислотно-основних властивостей металу. Виявлено кореляційні зв'язки змін енергії активації втрат МК у ряду оксидів CdO → PbO → (CdO + PbO), які вказують на домінуючість впливу взаємодії CdO ↔ PbO в порівнянні з ЕП ↔ MeO.

Ключові слова: поліепоксид, мезокомполімери, оксиди кадмію і свинцю, суміш оксидів, діелектричні та теплофізичні характеристики, мас-спектроскопія.

Вступ.

Порівняльні дослідження нанокомполімерів (НК) на основі оксидів металів CdO, PbO та поліепоксиду (ЕП), що відрізняються умовами отверднення, були показані у роботах [1–3]. Вплив подібних сполук на формування структури та властивостей терморезистивних, отверднених у постійних магнітному або електричному полях, раніше не був об'єктом досліджень. Метали цих сполук відрізняються за основно-кислотними властивостями: Cd має основні властивості, тоді як Pb – амфотерні [4, 5].

Дослідження впливу умов тверднення НК, природи наповнювачів на енергію активації (E_a) процесу сегментальної релаксації показали, що зміни ΔE_a у зразках НК на основі PbO більше виражені, ніж у НК на основі CdO, що зумовлено відмінністю їх взаємодії з молекулами ЕП. Ці відмінності впливу вказаних оксидів металів на термічні та динамічно-механічні властивості нанокомполімерів дають підстави пов'язати їх з кислотно-основними властивостями металів цих сполук. У зв'язку з цим було актуальним дослідити діелектричні властивості нанокомполімерів ряду: ЕП + 3% PbO → ЕП + 3% CdO → ЕП + 3% (PbO + CdO) і порівняти їх з певними теплофізичними та піролізними характеристиками вказаних сполук. Для підсилення сумісності органічно-неорганічних складових НК до їх складу вводили відповідну частку поліаніліну (ПАН), компатибілізуюча роль якого у суміщенні CdO

з ЕП була показана у роботі [3].

Метою роботи було синтезувати композити складу ЕП + 3% PbO, ЕП + 3% (PbO + ПАН), ЕП + 3% CdO, ЕП + 3% (CdO + ПАН), ЕП + 3% (PbO + CdO), ЕП + 3% (PbO + CdO + ПАН), сформовані за різних умов.

Експериментальна частина.

Зразки нанокомполімерів формували на основі епоксидної смоли ЕД-20 ГОСТ 10577-84 (РФ) та отверджувача триетилентетраміну (ТЕТА) фірми «Fluka». Для наповнення ЕП використовували PbO, CdO, Cr₂O₃ фірми «Merck Chemicals». Розмір частинок оксидів металів визначали лазерною гранулометриєю на приладі «Zetasizer HS 1000» фірми Malvern відповідно до методики [2]. Як компатибілізатор використовували ПАН, який синтезували за методом, описаним у роботі [6]. Розміри частинок ПАН ($d = 0,4\text{--}0,9$ мкм) були визначені сканувальною мікроскопією. У розподілі PbO наявні два максимуми з середнім розміром частинок 100–200 та 400–600 нм, чисельна частка кожної фракції становить 47,1 і 52,8 % відповідно. Середній розмір частинок CdO становить 190 нм

Полімерні матеріали, що містять у своєму складі наповнювачі з розподілом частинок в інтервалі $n_i < 100 < n_k$ класифікують як мезокомполімери (МК), оскільки, маючи широкий розподіл за розмірами частинок, вони можуть поєднувати в собі властивості композитів і

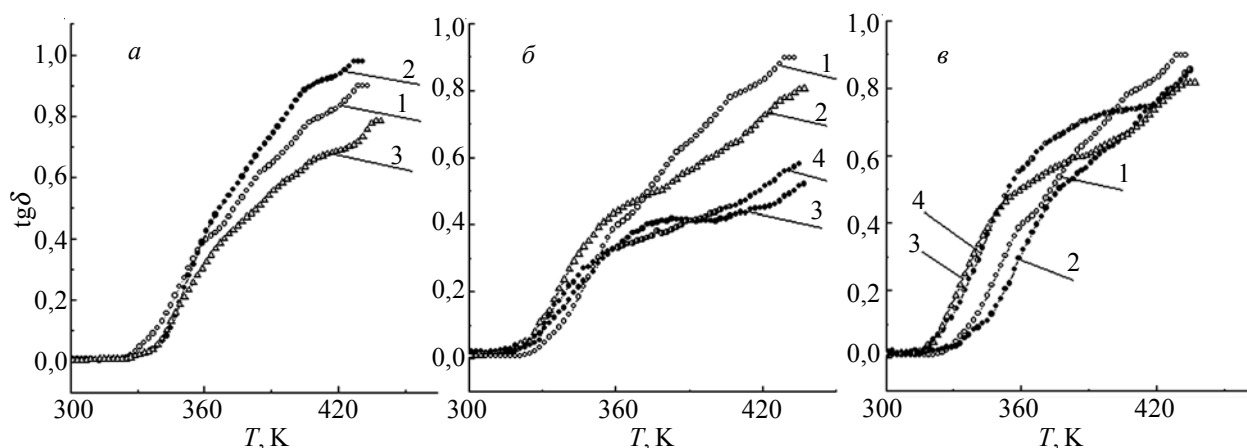


Рис. 1. Температурна залежність $\text{tg}\delta$ зразків ЕП (а); ЕП + 3% CdO (б); ЕП + 3% CdO + Пан (в), сформованих за н.у. (1); у ПМП (2) і ПЕП (3); ЕП_{н.у.} (4)

нанокompозитів. Тому зразки композитів, які описані в цій роботі, можна вважати мезокompозитами.

Суміщення епоксидної смоли (ЕС) з наповнювачами та термічну стабілізацію структури отриманих зразків МК виконували відповідно до розробленої методики [1, 7]. Були досліджені зразки складу ЕП + 3% PbO, ЕП + 3% CdO, ЕП + 3% (PbO + CdO). Зразки отверджували за нормальних умов (н.у.) та умов дії постійного магнітного (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 упродовж 24 год.

Діелектричні характеристики МК визначали методом діелектричної спектроскопії у повітряному середовищі [8]. Діелектричну проникність (ϵ') і тангенс кута діелектричних втрат ($\text{tg}\delta$) визначали відповідно до ГОСТ 22372 із застосуванням моста змінного струму P5079 (клас точності 0,5) на частоті $f = 1,00$ кГц. Час виміру діелектричних характеристик зразків не перевищував 4 с за кожної певної температури з діапазону $(293-473) \pm 2$ К. Зразки у вигляді дисків розміром 0,0015–0,0006 м розміщували між плоскими електродами, виготовленими з фтористої бронзи. При цьому в усіх дослідженнях притиск електродів становив 0,1 МПа. ϵ' розраховували за формулою:

$$\epsilon' = Cd/A\epsilon_0, \quad (1)$$

$$\epsilon'' = \epsilon' \text{tg}\delta, \quad (2)$$

де: C – смність; d – товщина зразка; A – діаметр верхнього електрода; ϵ_0 – проникність вакууму ($\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м); ϵ' – проникність і міра поляризації досліджуваного зразка; ϵ'' – фактор втрат електричної енергії, поглинутої зразком.

Зразки досліджували методом ДСК на комплексі Universal V4.7A TA Instruments Q2000 (DSC), маса зразка становила 2,7–5,0 мг, швидкість нагрівання 20 К/хв. у атмосфері N_2 .

Мас-спектрометричні дослідження виконували на приладі MX-1321, який забезпечує визначення складу компонентів газових сумішей у діапазоні ММ 1–4000. Вивчення складу летких продуктів термодеструкції

виконували з залученням піролізної комірки [9], підключеної до аналізатора мас-спектрометра, з програмованою зміною температури. Нагрівання зразків відбувалося зі швидкістю 6 град/хв. Для зменшення інерційності досліджуваних систем піроліз проводили у тонкостінних ампулах при неперервному відкачуванні летких продуктів. Наважка зразків становила $5 \cdot 10^{-8}$ кг.

Результати дослідження та їх обговорення.

Діелектричні характеристики сполук ЕП – Me_2O_3 та ЕП – Me_2O_3 – ПАН, в яких використовували як наповнювачі оксиди металів Fe_2O_3 та Al_2O_3 , були досліджені у роботі [10]. За магнітними властивостями це феро- та парамагнетик відповідно; за кислотно-основними властивостями – амфотерні. У даній роботі були використані діаманетики CdO та PbO. Тому є підстави для порівняння діелектричних характеристик цих композитних систем, підданих впливу фізичних полів, і встановлення відмінностей температурних залежностей їх тангенса втрат і діелектричної проникності.

На рис. 1 подано температурні залежності $\text{tg}\delta$ наповненого ЕП, отвердженого за нормальних умов, ПМП або ПЕП, які вказують на зміни топологічної структури ЕП, зумовлені впливом зовнішніх умов (external factors – EF) на перебіг реакції поліпрієднання та формування тривимірної хімічної сітки. Відмінності впливу EF проявляються після досягнення області 361–367 К (релаксації сегментів міжмолекулярних фрагментів ЕП). Зміни $\text{tg}\delta = f(T, EC)$ за інтервалу температур 370–440 К свідчать, що застосування ПМП або ПЕП при формуванні структури ЕП дає змогу змінювати щільність пакування хімічної сітки щодо вихідного її стану (нормальні умови). Високотемпературний перехід в області 407–409 К, який можна пов'язати з релаксацією у дифенілолпропановому фрагменті зберігається незалежно від зовнішніх умов впливу.

На рис. 1б, в наведені температурні залежності $\text{tg}\delta$ зразків мезокompозитів ЕП + 3% CdO та ЕП + 3% (CdO

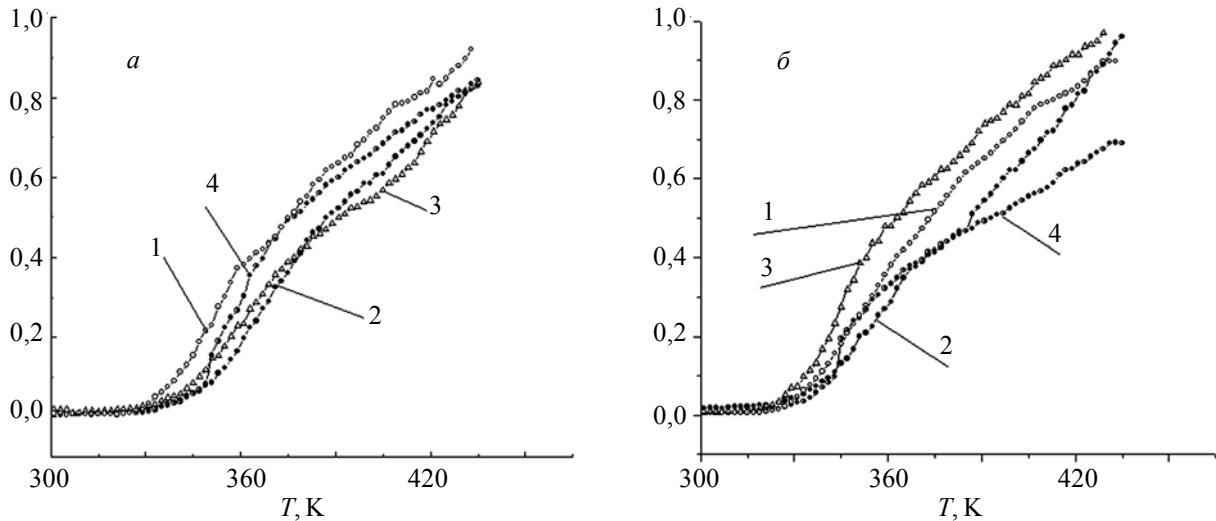


Рис. 2. Температурна залежність $\text{tg}\delta$ зразків ЕП (1); ЕП + 3% РbО (а), ЕП + 3% РbО + Пан (б), сформованих за н.у. (2); у ПМП (3) і ПЕП (4)

+ Пан) відповідно. Взаємодія частинок CdO з епоксидною матрицею сприяє зростанню її здатності до дисипації електричного поля після переходу у високоеластичний стан (рис. 1б, крива 2). Вплив фізичних полів на $\text{EP} \leftrightarrow \text{CdO}$ впливає не тільки на діелектричні характеристики нанокомпозитів, а й на інші властивості, оскільки змінює структуру МК (криві 3, 4). Порівняння температурних залежностей $\text{tg}\delta$ для ЕП і нанокомпозиту ЕП + 3% CdO вказує на зростання температури α -переходу до 371 К, що свідчить про обмеження рухливості міжмолекулярних фрагментів епоксидної матриці частинками наповнювача. Оцінка впливу EF на $\text{tg}\delta$ мезокомпозиту свідчить, що орієнтаційний вплив полів збільшує вільний об'єм молекулярних ланцюгів хімічної сітки, наслідком чого є зниження T_c на 8 і 14 К у разі дії ПМП і ПЕП відповідно. Зміни, що спостерігаються в області високо-температурного переходу 407–409 К на кривих 3, 4 є

результатом орієнтаційних і поляризаційних впливів ПМП і ПЕП на структуру фрагмента ДГЕДФП в епоксидній матриці (рис. 1б). Введення в склад нанокомпозиту жорстко-ланцюгового та спряженого полімеру (наприклад Пан) буде сприяти гомогенізації структури наповненого ПЕП [1, 3]. Це підтверджується зростанням T_c МК складу ЕП + 3% (CdO + Пан) і достатньої близькості температурної залежності сімейства кривих $\text{tg}\delta = f(T, EF)$ до ненаповненого ЕП (рис. 1а). Тобто, взаємодія $\text{EP} \leftrightarrow \text{MeO}$ впливає на формування структури та властивостей МК.

На рис. 2 наведені температурні залежності $\text{tg}\delta$ зразків ЕП, ЕП + 3% РbО та ЕП + 3% (РbО + Пан), сформованих за нормальних умов, дії ПМП або ПЕП.

Наведені криві для нанокомпозитів складу ЕП + 3% РbО та ЕП ідентичні.

Отримані дані є винятком, оскільки у складі першого композиту наявний РbО. Передбачалося, що

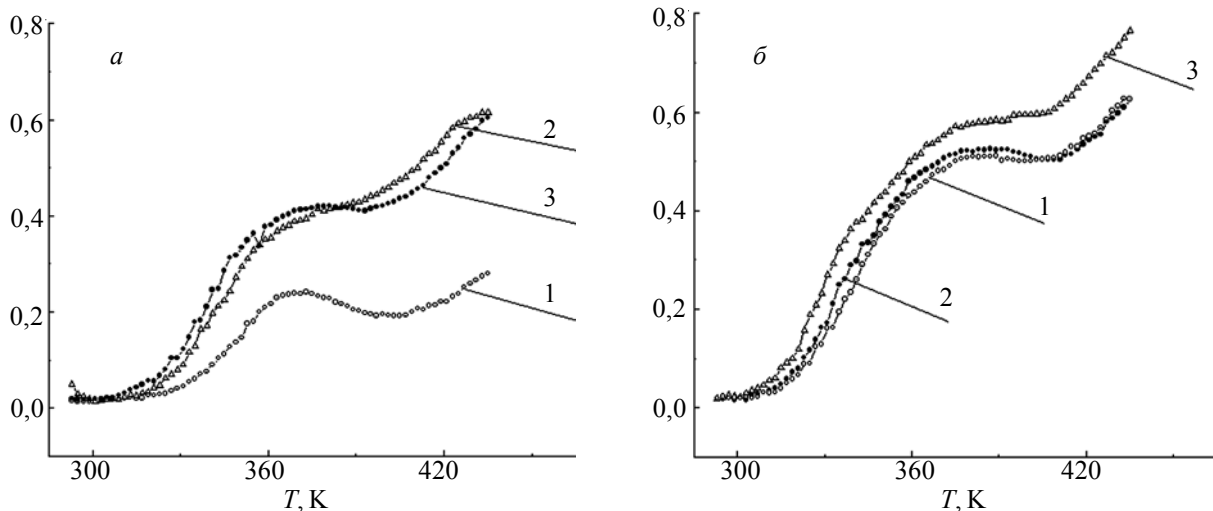


Рис. 3. Температурна залежність $\text{tg}\delta$ зразків ЕП + 3% (CdO + РbО) (а); ЕП + 3% (CdO + РbО + Пан) (б), сформованих за н.у. (1); у ПМП (2) і ПЕП (3)

Таблиця 1. Енергія активації процесу розклування, визначена з досліджень температурної залежності тангенса кута діелектричних втрат зразків композицій

| Зразки | $\Delta E_a, \text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ | | |
|---------------------------|---|-------|-------|
| | за н.у. | у ПМП | у ПЕП |
| ЕП | 136,4 | 125 | 96,4 |
| ЕП + 3% CdO | 77,0 | 111,8 | 110,3 |
| ЕП + 3% (CdO + ПАн) | 65,4 | 119,0 | 138,2 |
| ЕП + 3% PbO | 82,0 | 68,0 | 92,9 |
| ЕП + 3% (PbO + ПАн) | 59,6 | 100,5 | 91,3 |
| ЕП + 3% (PbO + CdO) | 57,6 | 66,7 | 56,0 |
| ЕП + 3% (PbO + CdO + ПАн) | 61,4 | 63,6 | 69,4 |

вплив наповнювача PbO на $\text{tg}\delta$ має бути більш помітним, ніж для CdO, через велику молекулярну масу та об'єм його атомів. Але PbO як і CdO – діамантики, тобто, відповідно до правила Ленца, під впливом зовнішнього магнітного поля з напруженістю H , що впливає на атоми діамантика, виникає магнітний момент, який діє проти зовнішнього поля і спричиняє його послаблення [11]. Це правило повністю виконується, проте вплив ПЕП на температурну залежність $\text{tg}\delta$ зразка ЕП + 3% PbO більш виражений (рис. 2а, криві 2, 3).

Величини атомного радіуса, відносної маси і об'єму атомів більші для металу Pb, ніж для Cd. Істотна відмінність проявляється при порівнянні електронної конфігурації атомів: Cd $5s^24d^{10}$ і Pb $6s^26p^2$.

У PbO p -орбіталь заповнена не повністю, так як і у атомів С та N: N $1s^22s^22p^3$ і С $1s^22s^26p^2$.

Тому, PbO як амфотерний оксид може підсилювати кислотні властивості азоту і карбону та сприяти стійкості структури ПЕП у цілому [4]. Це потребує подальших досліджень, які передбачають залучення таких наповнювачів як оксид Cr, що має кислотні властивості, а також введення в ЕП суміші оксидів, що відрізняються кислотно-основними властивостями. Тому для підтвердження вище вказаного були отримані і досліджені композити складу ЕП + 3% (CdO + PbO) та ЕП + 3% (CdO + PbO + ПАн) (рис. 3).

Крива температурної залежності $\text{tg}\delta$ на рис. 3а складається з областей зростання (297–367 К), насичення (367–375 К), зменшення втрат (375–405 К), квазілінійного зростання (407–435 К). Зміни функції $\text{tg}\delta$ відображають не тільки індивідуальні взаємодії оксидів металів з матрицею, а й парні взаємодії CdO ↔ PbO, підсилені змінами фізичного стану епоксидної матриці. Для зразків, сформованих під впливом фізичних полів, характерні висока швидкість зростання $\text{tg}\delta$ на відповідних температурних інтервалах, менше виражений екстремум функції $\text{tg}\delta$, відсутність області насичення і зменшення $\text{tg}\delta$ (рис. 3а, криві 2, 3). Це свідчить про те, що утворена полями орієнтаційна структура більш стійка, а дисипація перемінного електричного поля зразками, з певним наближенням, описується зростаючою лінійною функцією. Введення в склад мезокомпозиту сприяє суміщенню органічної та

неорганічної фаз, що забезпечує більшу швидкість зростання функції $\text{tg}\delta=f(T, EF)$, зменшенню впливу фізичних полів (особливо ПМП), зміщенню величини температурної функції $\text{tg}\delta$ у низькотемпературну область (більше, ніж на 20 К), що можна пояснити утворенням лабільних елементів структури, здатних змінювати свій стан (конфігурацію) при незначних температурних змінах.

Результати змін температурних залежностей $\text{tg}\delta$ мезокомпозитів були залучені для розрахунку відповідних значень енергії активації втрат [11]:

$$\Delta E_a = \text{нахил} \cdot \frac{R}{0,457}, \quad (3)$$

де: нахил – значення нахилу прямої втрат у вказаних координатах; R – універсальна газова стала; 0,457 – рекурентний коефіцієнт.

У табл. 1 наведені результати розрахунків ΔE_a для ЕП і різних за складом мезокомпозитів. Фізичні поля орієнтаційним впливом змінюють топологічну структуру ЕП і надають їй більшу лабільність, наслідком чого, є зниження ΔE_a у порівнянні з вихідною структурою ЕП (ЕП_{н.у.}).

Особливо треба відмітити вплив оксидів металів на зміни ΔE_a для зразків складу ЕП + 3% CdO; ЕП + 3% PbO та ЕП + 3% (CdO + PbO). Найменші значення ΔE_a характерні для зразків композитів, що містять суміш оксидів, незалежно від умов отверднення та наповнювача ПАн. Отже, взаємодії між CdO ↔ PbO є доміантними, ніж взаємодії цих оксидів металів з ЕП. Ці мезокомпозити за природою – полярні діелектрики, що підтверджується вимірами їхньої провідності ($3 \cdot 10^{-12}$ См/см). Тому доцільно було визначити вплив фізичного стану мезокомпозитів на поляризацію, що є показником їх наближення до електропровідності. Була виміряна ϵ' за температури: 303 К – склоподібний стан; 351 К – область розклування і 401 К – вискоеластичний стан за T_c+50 К для нанокompозитів, сформованих за різних умов тверднення (табл. 2). Всі зразки мають невелику величину ϵ' незалежно від складу та умов формування, відповідно незначною є поляризація цих матеріалів. Цей результат цілком очікуваний за такої концентрації наповнювача, яка відповідає досягненню ним порогу перколяції [7]. Проте,

Таблиця 2. Діелектрична проникність досліджуваних зразків

| Зразки | T, К | Діелектрична проникність (ϵ') | | |
|---------------------------|------|--|------|------|
| | | за н.у. | у МП | у ЕП |
| ЕП | 303 | 7,4 | 7,7 | 6,3 |
| | 351 | 9,9 | 10,1 | 8,2 |
| | 401 | 13,9 | 16,7 | 11,8 |
| ЕП + 3% CdO | 303 | 6,9 | 8,0 | 7,1 |
| | 351 | 9,0 | 12,6 | 11,4 |
| | 401 | 9,2 | 16,2 | 13,7 |
| ЕП + 3% (CdO + PAn) | 303 | 7,3 | 8,4 | 7,0 |
| | 351 | 9,0 | 14,6 | 12,7 |
| | 401 | 13,1 | 17,1 | 14,2 |
| ЕП + 3% PbO | 303 | 7,1 | 6,4 | 7,8 |
| | 351 | 8,5 | 8,0 | 9,7 |
| | 401 | 11,0 | 9,2 | 13,7 |
| ЕП + 3% (PbO + PAn) | 303 | 6,5 | 8,0 | 7,3 |
| | 351 | 8,5 | 12,5 | 10,0 |
| | 401 | 10,3 | 18,4 | 13,8 |
| ЕП + 3% (CdO + PbO) | 303 | 6,7 | 7,2 | 7,2 |
| | 351 | 8,0 | 9,9 | 10,7 |
| | 401 | 7,9 | 10,7 | 10,1 |
| ЕП + 3% (CdO + PbO + PAn) | 303 | 7,4 | 7,5 | 6,5 |
| | 351 | 11,6 | 12,5 | 12,1 |
| | 401 | 10,3 | 10,4 | 9,7 |

необхідно звернути увагу на те, що величина ϵ' мезокомпозиту ЕП + 3% (CdO + PbO) практично мінімальна, ніж для МК на основі індивідуальних оксидів.

З метою розширення уявлення про властивості цих мезокомпозитів було досліджено їхні теплофізичні характеристики (табл. 3). Вихідний ЕП за сегментальною релаксацією неоднорідний. Наявність двох температурних переходів: I-й – низькотемпературний за 353 К і II-й – високотемпературний за 380 К, можна ідентифікувати як наявність в ЕП двох фаз з різним ступенем обмеження сегментального руху в міжвузлових фрагментах полімеру. Введення у ЕП різних за природою дисперсних наповнювачів CdO та PbO виявляє їх якісно відмінний вплив на теплофізичні ха-

рактеристики (T_c , ΔT , величина стрибка теплоємності ΔC_p) переходу зі склоподібного у високоеластичний стан поліепоксидної матриці. Введення CdO сприяє пластифікуючому впливу на поліепоксидну матрицю, що знижує T_c (табл. 3).

Наповнювач PbO обмежує сегментальну рухливість міжланцюгових фрагментів поліепоксидної матриці в нанокомпозиті ЕП + 3% PbO, що проявляється у зміщенні ΔT у високотемпературну область, зменшує величину ΔC_p у порівнянні з ЕП та ЕП + 3% CdO_{н.у.} Отримані результати щодо впливу оксидів CdO та PbO на поліепоксидну матрицю МК узгоджуються з особливостями взаємодії металів цих сполук з континуумом атомів С, N і Н епоксидного полімеру, які мають кислотні та амфотерні властивості [4].

Таблиця 3. Вплив складу та умов тверднення нанокомпозитів на теплофізичні характеристики, енергію активації процесу розкльовання

| Зразки | Теплофізичні характеристики нанокомпозитів | | | | | | |
|-------------------------------------|--|------------------------|-----------------------|------------------------|---------------------------|--------------|---------------------------------------|
| | Склоподібний стан | | Високоеластичний стан | | Характеристики інтервалів | | |
| | T_{c_n} , К | C_{p_n} , кДж/(кг·К) | T_{c_k} , К | C_{p_k} , кДж/(кг·К) | ΔT | ΔC_p | ΔE_a , кДж·моль ⁻¹ |
| ЕП + 3% (CdO) _{н.у.} | 319 | 0,974 | 363 | 1,325 | 44 | 0,350 | 7,2 |
| ЕП + 3% (CdO) _{ПЕП} | 338 | 1,024 | 358 | 1,211 | 20 | 0,187 | 10,0 |
| | 358 | 1,211 | 379 | 1,334 | 19 | 0,123 | |
| ЕП + 3% (CdO) _{ПМП} | 335 | 1,125 | 357 | 1,356 | 18 | 0,231 | 8,9 |
| | 357 | 1,356 | 372 | 1,458 | 15 | 0,102 | |
| ЕП + 3% (CdO + PAn) _{н.у.} | 352 | 0,920 | 397 | 1,266 | 45 | 0,346 | 8,8 |
| ЕП + 3% (CdO + PAn) _{ПЕП} | 340 | 1,027 | 376 | 1,319 | 36 | 0,292 | 8,6 |
| ЕП + 3% (CdO + PAn) _{ПМП} | 331 | 1,060 | 366 | 1,334 | 35 | 0,274 | 7,5 |

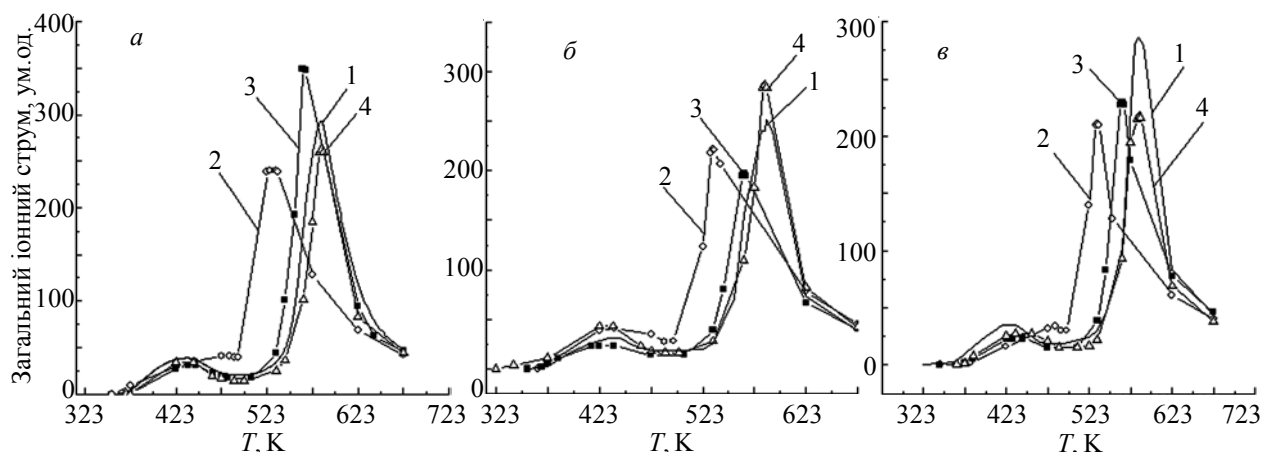


Рис. 4. Криві загального іонного струму для зразків ЕП (1); ЕП + 3% CdO (2); ЕП + 3% PbO (3); ЕП + 3% Cr₂O₃ (4), сформованих за н.у. (а); у ПМП (б) і ПЕП (в)

Для визначення впливу оксидів металів на енергію зв'язків атомів епоксидної матриці МК було залучено метод мас-спектроскопії. За допомогою піролізу можна визначити не тільки температуру та максимум іонного струму легких продуктів, а й з аналізу числа та мас іонних фрагментів (ІФ) встановити енергію зв'язків молекул (κT), які визначають початок деструкції та інтенсивність її перебігу.

Криві загального іонного струму (ЗІС) для зразків ЕП і мезокомполітів ЕП + 3% CdO; ЕП + 3% PbO та ЕП + 3% Cr₂O₃, сформованих за різних умов, наведені на рис. 4. Піроліз ЕП проходить за двома стадіями: на першій стадії в області $T = 372\text{--}473$ К відбувається деструкція алифатичних ланок отверджувача ТЕТА, про що свідчить наявність у мас-спектрі за температури 443 К ІФ, які містять атом N (леткі з $m/z = 43, 18, 15, 17, 42, 44, 55$ і 58). На цій стадії формується 21 легкий фрагмент із ЗІС = 39 ум. од. (табл. 4). В області 473–523 К завершується перша стадія деструкції зразка ЕП (ЗІС = 20 ум. од.) і починається друга стадія (548 К), яка супроводжується стрімким зростанням ЗІС з максимумом за температури 583 К і ЗІС = 294 ум. од. (рис. 4а, крива 1). На другій стадії (548–623 К), руйнується епоксидна складова ЕП з формуванням

характерних для ДГЕДФП легких продуктів з $m/z = 18, 44, 94, 213, 42, 28, 17$ і 119 (583 К). Загалом, за температури 583 К утворюється у 5 разів більше ІФ, ніж у максимумі деструкції 1-ої стадії, що співпадає з молярним співвідношенням складових ЕП. Ці результати узгоджуються з даними ДСК про двоетапний процес розкльовання ненаповненого ПЕП і можуть розглядатись, як ідентифікація кожного з процесів сегментальної релаксації.

На відміну від ЕП мас-термограма мезокомполіту ЕП + 3% CdO не має чіткого максимуму 1-ої стадії виділення легких ІФ. У температурному інтервалі 373–473 К крива ЗІС поступово зростає, залишаючись у межах $J = 40 \pm 1$ ум.од.; мас-спектр складу легких подібний до ЕП і тільки за температури, вище 493 К інтенсивність легких зростає і досягає максимуму за 533 К (рис. 4а, крива 2). Наявність CdO забезпечує зниження температури деструкції зразка на 50 К у порівнянні з ЕП, при цьому зменшується не тільки ЗІС, а й загальне число зареєстрованих газових продуктів (табл. 4). Це свідчить про істотний вплив CdO на структуру та систему зв'язків ЕП матриці, і перш за все, на алифатичні складові основного ланцюга триетилентетраміну (ТЕТА). На мас-термограми ЕП + 3% PbO

Таблиця 4. Температура розкладання, загальний іонний струм, та кількість іонних фрагментів при піролізі нанокомпозитів з різним складом та умовами тверднення у екстремумах мас-спектрограм

| Зразок | T, K | | | $J, \text{ум. од.}$ | | | $n, \text{од.}$ | | |
|--|---------------|-----|-----|---------------------|-----|-----|-----------------|-----|-----|
| | н.у. | ПМП | ПЕП | н.у. | ПМП | ПЕП | н.у. | ПМП | ПЕП |
| ЕП | 443 | 443 | 423 | 39 | 31 | 30 | 21 | 18 | 17 |
| | 583 | 583 | 583 | 294 | 300 | 296 | 101 | 126 | 111 |
| ЕП + 3% CdO | 473 | 438 | 473 | 41 | 41 | 32 | 16 | 16 | 16 |
| | 533 | 533 | 533 | 240 | 221 | 211 | 87 | 78 | 88 |
| ЕП + 3% PbO | 423 | 423 | 423 | 27 | 23 | 23 | 16 | 16 | 15 |
| | 563 | 563 | 563 | 350 | 197 | 230 | 105 | 90 | 99 |
| ЕП + 3% Cr ₂ O ₃ | 423 | 423 | 423 | 34 | 43 | 25 | 16 | 22 | 16 |
| | 583 | 583 | 583 | 284 | 286 | 217 | 105 | 110 | 102 |
| ЕП + 3% (Cr ₂ O ₃ + ПАН) | 423 | 423 | 423 | 24 | 26 | 28 | 17 | 12 | 16 |
| | 583 | 583 | 583 | 203 | 175 | 224 | 101 | 86 | 106 |

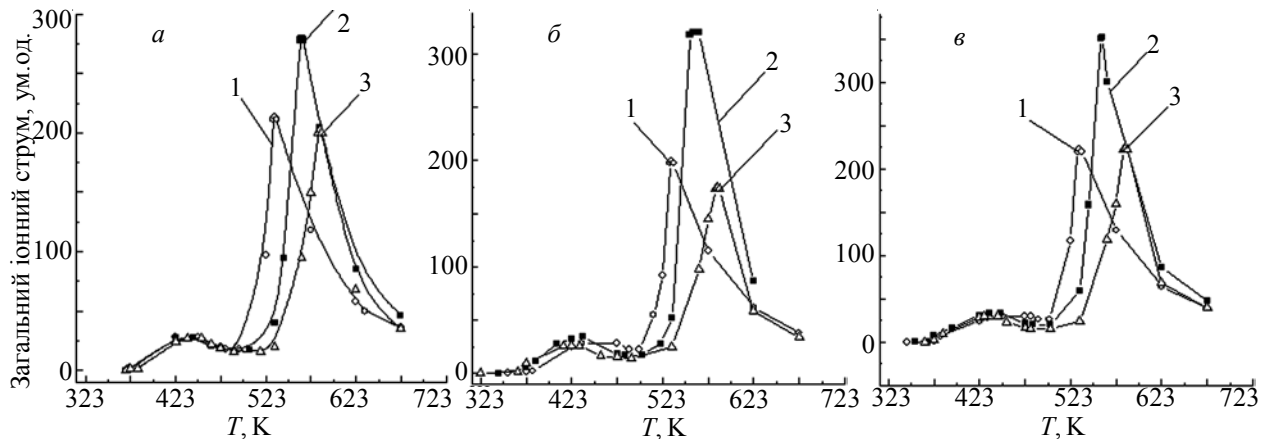


Рис. 5. Криві загального іонного струму для зразків ЕП (1); ЕП + 3% CdO + Пан (2); ЕП + 3% PbO + Пан (3); ЕП + 3% Cr₂O₃ + Пан (4), сформованих за н.у. (а); у ПМП (б) і ПЕП (в)

реєструється максимальне виділення летких на першій та другій стадіях термодеструкції. Для зразка ЕП + 3% PbO характерне зміщення максимуму першої та другої стадій у низькотемпературну область на 20 K, у порівнянні з ЕП (табл. 4). Співставлення термограм ЕП + 3%PbO та ЕП + 3%CdO показує, що інтенсивність ЗІС і кількість утворюваних газоподібних компонентів на 1-ій стадії термодеструкції менші, а на 2-ій, навпаки, більші, ніж для ЕП (рис. 4а, крива 3). Це свідчить про послаблення енергії зв'язків, у тому числі, таких стійких як C–C, C–N і >C=C у полімерній матриці завдяки наявності молекул PbO. Для нанокомпозиту складу ЕП + 3% Cr₂O₃, в порівнянні з ЕП, максимум виділення летких при руйнації скелету отверджувача ТЕТА зміщується в бік низьких температур, у той час, як температура максимуму термодеструкції епоксидної складової не змінюється (рис. 4а, крива 4, табл. 4). Показники ЗІС у максимумах термодеструкції 1-ої та 2-ої стадій та кількість іонних фрагментів неістотно відрізняються від ЕП.

Введення ПАН, як компатибілізатора органо-неорганічних складових мезокомпозитів, цілком вписується у зміни термодеструкції зразків відповідно до впливу оксидів металів на піроліз епоксидної матриці (рис. 5), хоча спостерігається тенденція до зниження інтенсивності ЗІС для всіх зразків. Кількість і питома інтенсивність ІФ на другій стадії термодеструкції для зразків складу ЕП + 3% (MeO + ПАН) знижуються. Це дає змогу стверджувати, що наявність поліаніліну сприяє зміцненню зв'язків у структурі мезокомпозиту. За впливом на температуру максимуму ЗІС метали мають чітку послідовність: основний (Cd)

→ амфотерний (Pb) → кислий (Cr), незалежно від умов отвердження, тобто природа поля та властивості оксиду металу впливають на інтенсивність і температуру максимуму ЗІС.

Висновки.

Отже, взаємодія ЕП ↔ MeO впливає на формування структури та властивостей мезокомпозитів. Це проявляється істотною відмінністю температурних залежностей тангенса втрат ЕП та ЕП + 3% CdO, а також тотожністю ЕП та ЕП + 3% PbO, незважаючи на те, що метали цих оксидів за магнітними властивостями – діаманетики.

Результати досліджень композитів методом ДСК дали змогу встановити, що CdO в порівнянні з PbO проявляє пластифікуючий вплив на поліепоксидну матрицю, яка набуває температури склування, меншої за таку ЕП_{н.у.} Зниження температури склування – наслідок того, що орієнтаційний вплив полів розпушує пакування молекулярних ланцюгів хімічної сітки.

Вірогідно, зміщення стрибка теплоємності у високотемпературну область і зменшення його величини проявляється за рахунок того, що наповнювач PbO обмежує сегментальну рухливість міжланцюгових фрагментів поліепоксидної матриці в композитах. Встановлено що, орієнтаційна структура, яка утворена під дією зовнішніх фізичних полів, більш стійка.

Вдячність: Автори роботи висловлюють вдячність співробітникам Центру Колективного користування науковими приладами для теплофізичних досліджень і аналізу за доброзичливе сприяння у дослідженні та обговоренні результатів цієї роботи.

Література

1. Віленський В.О., Гончаренко Л.А., Демченко В.Л., Бардадим Ю.В. // Полімер. журн. – 2012. – 34, № 2. – С. 168–178.
2. Віленський В.О., Бардадим Ю.В., Юрженко М.В.,

Загорний М.М. // Полімер. журн. – 2012. – 34, № 4. – С. 382–386.

3. Віленський В.О., Бардадим Ю.В., Дмитрієва Т.В., Рябов С.В., Бортницький В.І., Давиденко В.В., Мас-

лак Ю.В. // Полімер. журн. – 2013. – **35**, № 3. – С. 473–477.
4. Cotton F.A., Wilkinson Geoffrey Advanced Inorganic Chemistry Copyright. – John Wiley and Sons, 1980. – 1401 pp.
5. Suohey Tamura, Jpn. Patent 61 – 266435, 1985.
6. Віленський В.О., Демченко В.Л. // Полімер. журн. – 2008. – **30**, №2. – С. 133–140.
7. Runt J., Fitzgerald J.J. Dielectric spectroscopy of polymeric materials. Fundamentals and applications –

Washington: Amer. Chem. Society, 1997. – 480p.
8. Бродский Е.С., Лукашенко И.М., Золотухин Б.Е. // Журн. физ. химии. – 1975. – **49**, Вып. 39. – С. 792.
9. Віленський В.О., Демченко В.Л. // Полімер. журн. – 2010. – **32**, № 2. – С. 129–136.
10. Яворский Б.М., Детлаф А.А. Справочник по физике. – М.: 1966. – 847 с.
11. Ozawa T. // Bull. Chem. Soc. Jpn. – 1965. – V.38. – P. 1881–1886.

Надійшла до редакції 23 грудня 2013 р.

Термические зависимости диэлектрических характеристик мезокомпозигов на основе эпоксиполимера и оксидов металлов, сформированных в постоянных физических полях

Ю.В. Бардадим, В.А. Виленский, В.В. Бойко, Т.В. Дмитриева, В.И. Бортницкий

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

Методами диэлектрической спектроскопии, дифференциальной сканирующей калориметрии и масс-спектроскопии исследованы образцы эпоксиполимера и мезокомпозигов на основе ЭП, оксидов металлов Cd и Pb или их смесей. В качестве компатенизатора органо-неорганических составляющих композигов использовали дисперсный полианилин, допированный HCl. Образцы отверждены при нормальных условиях, под влиянием постоянного магнитного или постоянного электрического поля. Сравнительные исследования в ряду ЭП → ЭП + 3% Cd → ЭП + 3% PbO позволили установить определяющую роль взаимодействия ЭП ↔ MeO в формировании структуры и свойств МК с учетом кислотно-основных свойств металла. Были установлены корреляционные изменения энергии активации потерь в мезокомпозигах в ряду оксидов CdO → PbO ® (CdO + PbO), которые указывают на доминантность влияния взаимодействия CdO ↔ PbO в сравнении с ЭП ↔ MeO.

Ключевые слова: полиэпоксид, оксиды кадмия и свинца, смеси оксидов, диэлектрические и теплофизические характеристики, масс-спектроскопия.

Thermal dependences of dielectric characteristics of mesocomposite based polyepoxy and oxides of metals, formed in constant physical fields

Yu.V. Bardadym, V.O. Vilensky, V.V. Boyko, T.V. Dmytrieva, V.I. Bortnitski

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

The specimens of polyepoxy and mesocomposites on the base of EP and metal oxides of Cd and Pb and their mixes cured at standard conditions, under action of constant magnetic field or constant electric field have been studied by methods of dielectric spectroscopy, DSC and mass-spectroscopy analysis. As compatibilizer of organic-inorganic components of MC dispersed doped by HCl polyaniline. Comparison study in the range EP → EP + 3% CdO → EP + 3% PbO permits to establish the determining role of EP ↔ MeO interactions upon the structure and properties of MC with regard to acid-base properties of metal. Correlation change energy activation loss in the range CdO → PbO → (CdO + PbO) metal oxides which display the dominance of influence of CdO ↔ PbO interactions in comparison with EP ↔ MeO, were detected.

Key words: polyepoxy, mesocomposites, oxides of cadmium and lead, mix of oxides, dielectric and thermophysical characteristics, mass-spectroscopy.