

УДК 678.71:678.6:537.312.8:536:21.537.311

Структура, електричні, теплофізичні та механічні властивості металонаповнених композитів, сформованих у магнітному полі

А.І. Місюра¹, Є.П. Мамуня², В.Л. Демченко², М.П. Куліш¹, Г.П. Сировець²

¹Київський національний університет імені Тараса Шевченка

4, пр. Глушкова, Київ, 03022, Україна

²Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України

48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна

Полімерні композити на основі поліпропілену (ПП) та кополіаміду (КПА), наповнені дисперсними частинками заліза (Fe), піддавали модифікації магнітним полем у стані розплаву, внаслідок чого, наповнювач утворював одновимірну провідну структуру. Досліджено морфологію вихідних і модифікованих композитів, їхні електропровідні, теплофізичні та механічні характеристики за допомогою методів термомеханічного аналізу (ТМА) та диференційної сканувальної калориметрії (ДСК). Модифікація композитів магнітним полем змінює характер розподілу наповнювача в полімерній матриці, що, в свою чергу, впливає на електропровідність і модуль пружності композитів. Так, поріг перколяції для вихідних композитів ПП-Fe та КПА-Fe становить 19,7 і 29,5 % об., тоді як для модифікованих – 3,3 та 5,0 % об. Fe відповідно. Для високонаповнених зразків модуль пружності модифікованих композитів децю вищий, ніж для вихідних систем. Внесення наповнювача в композит збільшує ступінь кристалічності його полімерної матриці.

Ключові слова: полімерні композити, модифікація магнітним полем, електропровідність, теплофізичні характеристики, модуль пружності.

Вступ.

Полімерні композити досліджують вже не одне десятиріччя, але інтерес до них з кожним роком зростає, оскільки відкриваються нові властивості та сфери застосування таких матеріалів [1–3]. Особлива увага приділяється провідним полімерним композитам (ППК), оскільки вони широко використовуються в промисловості та електроніці [2]. ППК складаються з непровідної полімерної матриці та провідного наповнювача [4, 5]. Особливе місце займають полімерні композити, наповнені дисперсними частинками металів. Такі матеріали мають електропровідні характеристики, що наближаються до металів, у той же час параметри обробки цих композитів близькі до таких для чистих полімерів [6]. Властивості полімерних композитів визначаються природою та об'ємним співвідношенням фаз у композиті, формою і розмірами дисперсних частинок, морфологією системи та характером взаємодії фаз на границі розділу полімер–метал.

Електропровідність ППК має перколяційний характер. При введенні у полімер провідного дисперсного наповнювача, коли досягається певна критична

концентрація наповнювача (ϕ_c) (перколяційний поріг), утворюються провідні ланцюги, і фаза наповнювача стає провідною [7]. При цьому відбувається стрибок провідності на декілька порядків. У загальному випадку, щоб полімерний композит став провідним, потрібна висока концентрація металевого наповнювача, що призводить до погіршення механічних характеристик такого матеріалу. Для систем з випадковим розподілом частинок наповнювача значення ϕ_c лежить у широкому концентраційному інтервалі. В роботі [8] отримані значення ϕ_c для таких композитів: епоксидна смола/кобальт – 19 % об.; епоксидна смола/нікель – 35 % об.; силікон/кобальт – 27 % об.; силікон/нікель – 17 % об.; поліуретан/кобальт – 22 % об. наповнювача. Для системи поліанілін/срібло [9] ϕ_c становить 16,2 % об., а для композиту поліетилен/нікель – 8 % об. [10]. Щодо полімерних композитів, наповнених залізом (Fe), то в роботі [11] ϕ_c для композитів поліетилен/Fe становить 21 % об., а для системи поліоксиметилен/Fe – 24 % об.

Наповнення полімерних композитів дисперсними металами приводить до зростання модуля пружності

таких систем [12]. Проте потрібно враховувати, що більша кількість металу при наповненні призводить до утворення агломератів частинок, що знижують адгезію між металевим наповнювачем і полімером та збільшує кількість контактів метал/метал, що згодом призводить до зниження міцності композитних матеріалів [13]. Так, наприклад, для системи полістирол/ TiO_2 максимальне значення модуля Юнга досягається за концентрації наповнювача 10 % мас., а при подальшому збільшенні концентрації TiO_2 значення модуля Юнга починає зменшуватись [14].

Зниження значення φ_c системи можна досягнути зміною її морфології. Одним із таких способів є модифікація композиту у магнітному полі. В такому випадку відбувається утворення певної упорядкованої структури в об'ємі композиту. Тобто, при дії магнітного поля на розплав композиту магнітоактивні частинки наповнювача вибудовуються у провідні стренги, що орієнтовані у напрямку дії поля [15]. Дослідження електропровідності композитів, зорієнтованих у магнітному полі, демонструють зменшення значення φ_c [16, 17]. Так, автори роботи [17] вказують, що φ_c для необробленого композиту ПЕНГ/нікель становить 25 % об. наповнювача, після орієнтації в магнітному полі ($B=0,5$ Тл) $\varphi_c = 4,2$ % об. Для системи [18] епоксидна смола/модифікований нікель при випадковому розподілі частинок φ_c становить 15 % мас. наповнювача, а для зразків, орієнтованих в магнітному полі ($B=0,8$ Тл), φ_c становить 3 % мас. У роботі [19] для композиту силікон/нікель з випадковим розподілом наповнювача $\varphi_c = 25$ % об., після обробки в магнітному полі ($B=0,5$ Тл) $\varphi_c = 2$ % об.

Зміна морфології системи також впливає на механічні характеристики композитів. Зазвичай, значення модуля пружності зростає зі збільшенням концентрації наповнювача в композитах, модифікованих магнітним полем. Зростання напруженості магнітного поля також приводить до збільшення модуля пружності системи [20]. Найбільше зростання модуля пружності спостерігається, коли напрямок прикладеної зовнішньої сили паралельний до стренгів, утворених з частинок наповнювача [21]. При збільшенні інтенсивності зовнішнього магнітного поля, криві навантаження–деформація відхиляються від лінійної залежності [22].

Метою цієї роботи є дослідження морфології, електропровідних, теплофізичних і механічних властивостей полімерних композитів на основі поліпропілену та кополіаміду, наповнених частинками заліза, а також модифікація цих композитів у магнітному полі та порівняння вищевказаних характеристик з такими для вихідних зразків.

Методика експерименту.

Для дослідження використовували композити на основі таких полімерів: 1) поліпропілен (ПП) (виробництва Hoechst AG, Шкопау, Німеччина) з густиною (ρ) $0,95$ г/см³, температурою плавлення ($T_{\text{пл}}$) 165 °С та

показником текучості розплаву (ПТР) $0,5$ г/10хв. (за температури 190 °С та навантаження $2,16$ кг); 2) кополіамід (КПА) (синтезований та наданий Інститутом хімії макромолекул “Petru Poni”, Ясси, Румунія) з характеристиками: $\rho = 1,11$ г/см³; $T_{\text{пл}} = 130$ °С і ПТР = $11,8$ г/10хв. КПА синтезований на основі трьох мономерів ПА6, ПА6.6 і ПА6.10 за співвідношення компонентів 70:6:10. Як провідний наповнювач використовували порошок карбонільного заліза Р-10 (Fe), ГОСТ 13610-79, частинки сферичної форми середнього діаметра 2–3 мкм.

Полімерні композити були виготовлені за допомогою одношнекового лабораторного екструдера ($D = 17$ мм і $L/D = 20$), в який завантажували суміш полімерного та залізного порошоків, взятих за відповідних концентрацій. Отримані стренги подрібнювали до розмірів $0,5 - 1,5$ мм і пресували у сталевій формі за температури 175 °С (ПП-Fe) та 135 °С (КПА-Fe) і тиску 55 МПа у формі дисків діаметром 15 і товщиною ~ 2 мм.

Дослідження електропровідності композитів проводили за кімнатної температури та постійного струму за допомогою тераомметра Е16-13А двоелектродним методом за різниці потенціалів між електродами 100 В.

Термомеханічний аналіз (ТМА) та визначення модуля пружності проводили за допомогою термомеханічного аналізатора Q400 ЕМ (TA Instruments, США). ТМА дослідження виконували в температурному інтервалі від 20 до 180 °С за швидкості нагрівання 5 °С/хв. і навантаження на зразок $0,297$ МПа. Виміри модулів проводили в інтервалі навантажень від $0,352$ до $1,41$ МПа. Дослідження за допомогою диференційної сканувальної калориметрії (ДСК) проведені за допомогою приладу DSC Q2000 (TA Instruments, США) в температурному інтервалі від 20 до 200 °С за швидкості нагрівання 20 °С/хв.

Для дослідження морфології композитів були отримані зрізи товщиною 20 мкм на мікротомі LKB. Дослідження мікроструктури проводили на оптичному мікроскопі Carl Zeiss Promo Star.

Модифікацію композитних зразків проводили в зовнішньому постійному магнітному полі зі значенням магнітної індукції $0,3$ Тл, яке створювалося постійними магнітами Nd-Fe-B діаметром 70 мм. Зразки нагрівали в пічці з немагнітного матеріалу вище температури плавлення, а саме до 150 і 190 °С для композитів КПА-Fe та ПП-Fe відповідно, яку поміщали між полюсами магніту на 10 хв. Охолодження зразків відбувалось за кімнатної температури між полюсами магніту впродовж $20-30$ хв. Наприкінці зразки були піддані шліфуванню для усунення дефектів поверхні, що утворилися при термічній та магнітній обробках.

Морфологічні особливості.

Морфологія системи відіграє одну з ключових ролей, що визначає характеристики полімерних композитів. Оптичні знімки зрізів зразків КПА-Fe подані на рис. 1, де зображення 1а та 1б відповідають морфології

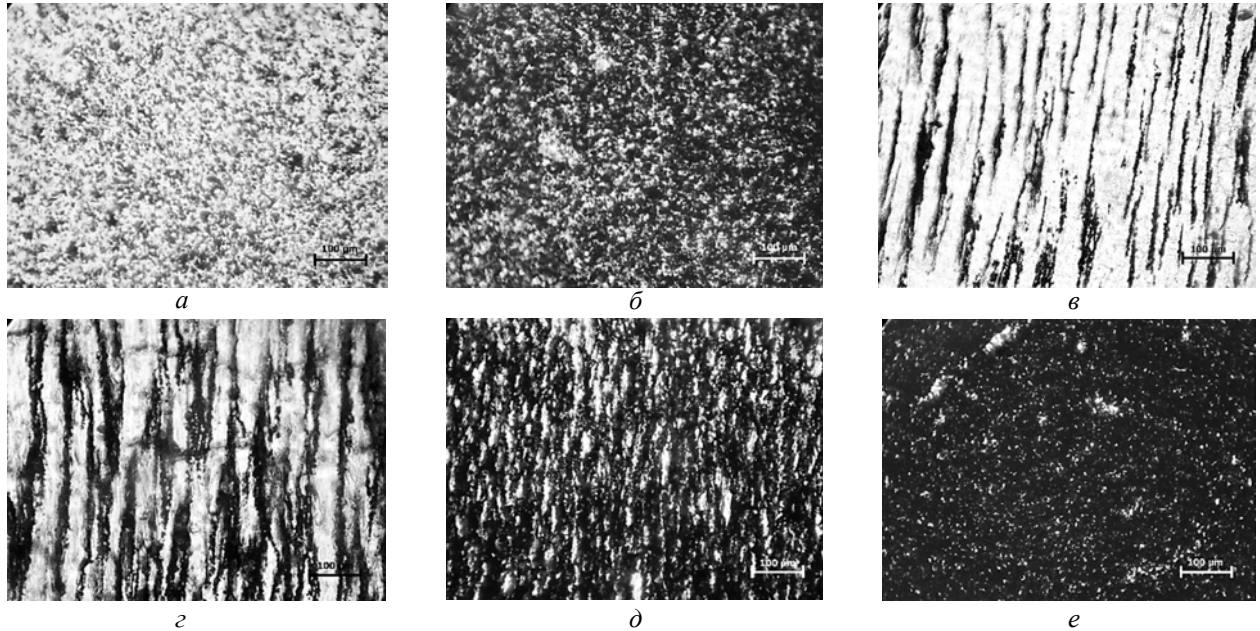


Рис. 1. Оптичні зображення структури композитів КПА-Fe вихідних зразків за концентрації: 5 (а) та 20 % об. Fe (б); композитів, сформованих у магнітному полі за концентрації: 3 (в), 5 (г), 20 (д) та 40 % об. Fe (е)

вихідних зразків за різних концентрацій наповнювача, тобто без модифікації магнітним полем. У той же час рис. 1в–е відповідають морфології композитів, підданих впливу магнітного поля. Як видно зі знімків 1а, б, композит КПА-Fe характеризується випадковим розподілом частинок наповнювача в полімерній матриці, подібна ситуація спостерігається і для композиту ПП-Fe. Навіть за невеликих концентрацій наповнювача помітні агрегати частинок заліза, що розростаються та зливаються в провідний скелет по мірі збільшення концентрації наповнювача в композиті.

Морфологія досліджуваних композитів, сформованих у постійному магнітному полі, змінюється. Частинки заліза вибудовуються в провідні стренги, що зорієнтовані у напрямку дії магнітного поля (рис. 1в–е). За малих і середніх концентрацій наповнювача (до 20 % об. включно) на оптичних знімках можна спостерігати провідні стренги, що поступово розширюються та зливаються один з одним (рис. 1д).

Для високонаповнених композитних систем, модифікованих у магнітному полі (більше 20 % об. Fe), мікроскопічні знімки майже не відрізняються від вихідних

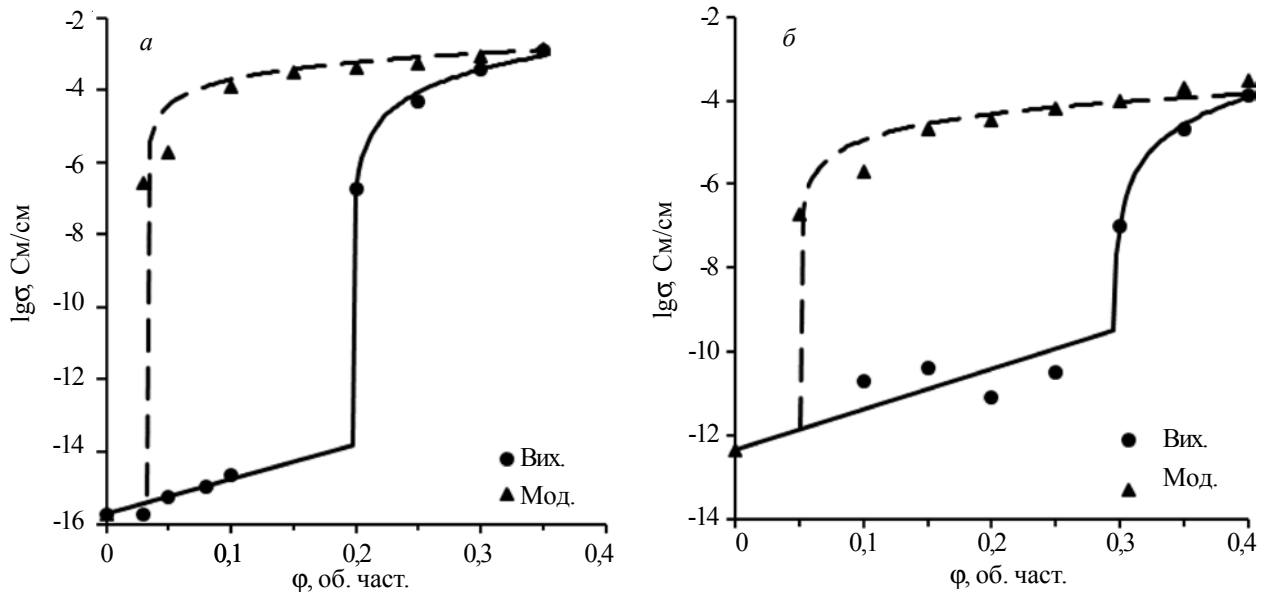


Рис. 2. Залежність електропровідності від об'ємного вмісту наповнювача для композитів ПП-Fe (а) та КПА-Fe (б). Точки – експериментальні значення; суцільна лінія – перколяційна крива для вихідних зразків; пунктирна лінія – перколяційна крива для зразків, сформованих у магнітному полі. Розрахунок кривих за рівнянням (1)

Таблиця 1. Параметри перколяційного рівняння полімерних композитів

Композит	σ_0 , См/см	φ_c , % об.	t
ПП-Fe	$5,37 \cdot 10^{-2}$	19,7	2,2
КПА-Fe	$2,24 \cdot 10^{-2}$	29,5	2,3
ПП-Fe (МП)	$5,01 \cdot 10^{-3}$	3,3	1,2
КПА-Fe (МП)	$5,62 \cdot 10^{-4}$	5,0	1,3

зразків. Так, наприклад, морфологія модифікованого в магнітному полі композиту з вмістом 40 % об. заліза (рис. 1e) подібна до морфології вихідної системи, зображеної на рис. 1б. Тобто, для зразків, сформованих у магнітному полі, при збільшенні концентрації наповнювача вище 20 % об. у композиті спостерігається еволюція з одновимірної системи (1D стренги) до тривимірної системи (3D з ізотропним розподілом частинок). Можна припустити, що такий ефект пов'язаний зі збільшенням в'язкості композиту за високих концентрацій наповнювача та недостатньо високим значенням індукції магнітного поля (0,3 Тл). Тобто напруженості магнітного поля не вистачає для того, щоб частинки заліза вибудовувались в орієнтовану структуру за високої концентрації наповнювача.

Електропровідні характеристики.

Концентраційні залежності електропровідності вихідних і модифікованих композитів ПП-Fe та КПА-Fe подані на рис. 2a та б відповідно. З цього рисунка видно, що електропровідність має перколяційний характер, тому для опису електропровідності в області $\varphi > \varphi_c$ використано рівняння теорії перколяції:

$$\sigma = \sigma_0 (\varphi - \varphi_c)^t, \tag{1}$$

де: σ – провідність композиту; σ_0 – параметр, що визначає провідність дисперсного наповнювача; φ – концен-

трація наповнювача в композиті; t – критичний індекс. Параметри перколяційного рівняння, отримані за допомогою фітінгу експериментальних значень, подані в табл. 1.

Як видно з рис. 2 та табл. 1, композити з випадковим розподілом провідного наповнювача характеризуються високими значеннями φ_c (19,7 і 29,5 % об.) для композитів ПП-Fe та КПА-Fe відповідно. Ці значення подібні до наведених у роботі [11]. Отримані показники t близькі до теоретичного значення ($t=2,0$) для 3D системи з випадковим розподілом наповнювача. Відмінність значень φ_c досліджуваних композитів можна пояснити різною взаємодією між полімерною матрицею та наповнювачем. КПА характеризується високим ступенем адгезії, що перешкоджає утворенню провідних ланцюгів. Тому композит КПА-Fe має вище значення φ_c .

Після модифікації композитів магнітним полем відбуваються структурні перетворення, і морфологія таких систем кардинально відрізняється від морфології вихідних зразків (рис. 1в–д). Зміни в просторовому розподілі наповнювача впливають на значення φ_c досліджуваних композитів. Утворення провідних стренгів з частинок заліза призводить до значного зменшення значення φ_c . Для зразків, сформованих під дією магнітного поля, значення φ_c зменшується на порядок і для композиту ПП-Fe становить 3,3 % об., а для композиту КПА-Fe – 5,0 % об. Значення t також змінилось і стало близьким до одиниці, що характерно для систем з 1D структурою наповнювача [19]. Потрібно уточнити, що за малих концентрацій заліза спостерігається 1D структура наповнювача, що являє собою стренги, орієнтовані у напрямку дії магнітного поля, яка відповідає 1D

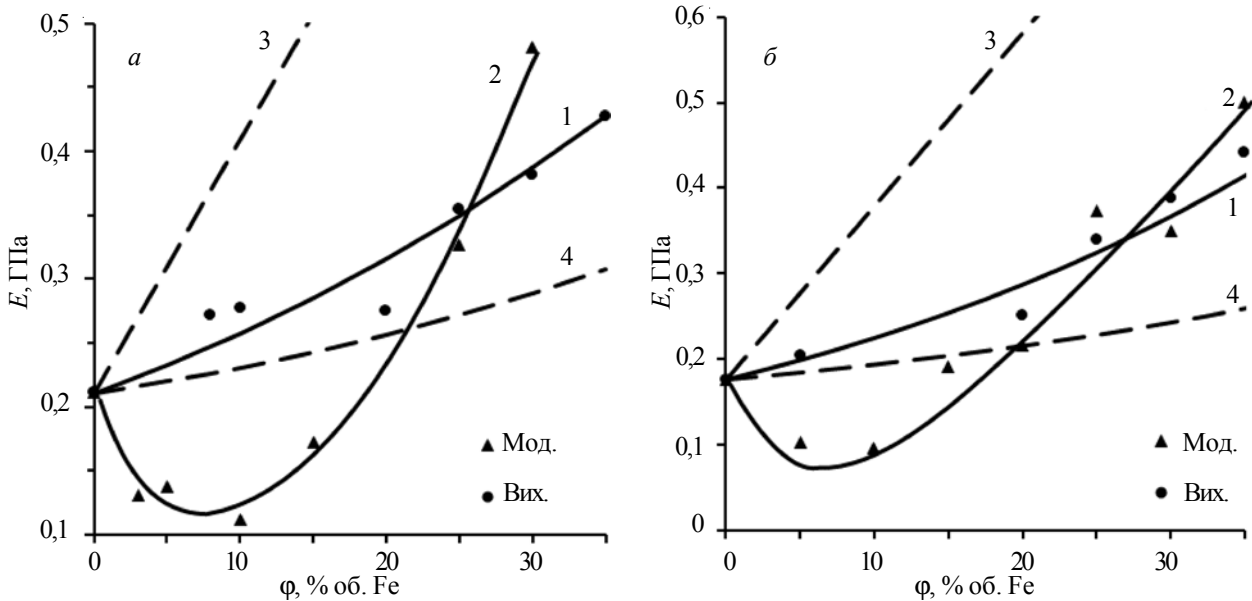


Рис. 3. Концентраційні залежності модулів пружності для композитів ПП-Fe (a) та КПА-Fe (б) у вихідному стані та модифікованих магнітним полем: 1 – теоретичний розрахунок за моделлю Агарі-Уно; 2 – крива, що відображає поведінку модуля пружності зразків, модифікованих магнітним полем; 3, 4 – розрахунки модуля пружності за правилом суміші (паралельна модель) і за послідовною моделлю відповідно

структурі зі значенням $t=1,0$. При збільшенні концентрації заліза стренги починають зливатися між собою, що приводить до утворення 3D перколяційного кластера, це відповідає 3D розподілу наповнювача зі значенням $t=2$. Отже, в широкому концентраційному інтервалі утворюється суміш 1D і 3D розподілів наповнювача, що дає сумарне значення $t=1,2-1,3$.

З рис. 2 видно, що провідність модифікованих і вихідних композитів наближаються одна до одної. Така ситуація спостерігається за вмісту 30 % об. наповнювача для композиту ПП-Fe та за 40 % об. – для композиту КПА-Fe. Отримані результати електропровідності досліджуваних зразків узгоджуються з дослідженнями мікроструктури композитів.

Механічні характеристики.

Концентраційні залежності модуля пружності композитів ПП-Fe та КПА-Fe подані на рис. 3а та б відповідно. Експериментальні значення модуля пружності вихідних зразків зображені точками, отримані дані для зразків, сформованих у магнітному полі, зображені трикутниками. Для опису поведінки модуля пружності вихідних зразків використано модель Агарі-Уно, що задається формулою [23]:

$$E_c = E_f^{C_2} C_1 E_m^{(1-\varphi)}, \quad (2)$$

де: φ – концентрація наповнювача в композиті; E_c , E_f , E_m – модулі пружності композиту, наповнювача та чистого полімеру відповідно; C_1 і C_2 – параметри, що розраховуються з фітінгу експериментальних даних. У композиті з випадковим розподілом наповнювача параметр C_2 характеризує здатність частинок утворювати провідний кластер у матриці композиту. Автори роботи [24] показали, що значення C_2 пов'язано з величиною φ . Параметри, використані для побудови теоретичної кривої, що описує поведінку модулів пружності композитів ПП-Fe та КПА-Fe, наведені в табл. 2.

Також на рис. 3 наведені пунктирні криві, що розраховані за правилом суміші (рівняння 3) та за паралельною моделлю (рівняння 4). Правило сумішей подано такою формулою:

$$E_c = \varphi E_f + (1 - \varphi) E_m. \quad (3)$$

Формулу, що описує паралельну модель можна записати так:

$$\frac{1}{E_c} = \frac{\varphi}{E_f} + \frac{(1-\varphi)}{E_m}. \quad (4)$$

Ці криві зображують найбільше (рівняння 3) та найменше (рівняння 4) можливе значення модуля пружності для полімерної системи. Тобто, отримані дані вихідних зразків з випадковим розподілом наповнювача повинні міститись між цими кривими. З рис. 3 видно, що значення модуля пружності зростає зі збільшенням концентрації наповнювача в композиті. Це пов'язано зі збільшенням внеску модуля пружності дисперсного наповнювача (E_p), значення якого більш, ніж на порядок вище за модуль пружності полімерів ПП і КПА.

Таблиця 2. Розрахункові параметри для модулів пружності полімерних композитів

Композит	E_f , ГПа	E_m , ГПа	C_1	C_2
ПП-Fe	2,2	0,211	1,0	0,6
КПА-Fe		0,176	1,0	0,9

На рис. 3 також наведені значення модуля пружності досліджуваних композитів, сформованих у магнітному полі, проте, їхня поведінка істотно відрізняється від такої вихідних зразків. Значення модуля пружності модифікованих композитів виходять за область, обмежену рівняннями 3 та 4, оскільки характер розподілу наповнювача в полімерній матриці змінюється. За малих концентрацій, коли наповнювач являє собою окремі витягнуті стренги, модуль пружності композитів зменшується. За вмісту 10 % об. заліза, коли стренги починають зливатися між собою, модуль пружності починає зростати і його концентраційна залежність близька до лінійної.

Можна припустити, що зменшення модуля пружності за малих концентрацій наповнювача для композитів, модифікованих у магнітному полі, пов'язано з утворенням 1D структури з частинок наповнювача. У вихідних зразках частинки заліза розподілені у всьому об'ємі полімеру та утворюють 3D структуру, за рахунок чого вони розсіюють прикладене зовнішнє навантаження у всьому об'ємі зразка і загальна площа взаємодії частинок заліза з полімерною матрицею велика. У випадку, коли частинки наповнювача утворюють стренги, площа взаємодії частинок заліза з полімером різко зменшується. Зовнішня сила, котра прикладається до зразка (паралельно до стренгів з частинок заліза), передається вздовж стренгів майже без втрат і на їхніх кінцях створює значні навантаження, що призводить до великих значень деформації зразків. Отже, частинки всередині стренгів виключені з безпосередньої взаємодії із зовнішнім полем сили. Тому за малих значень концентрації наповнювача, коли стренги ще не зливаються між собою, можна спостерігати зменшення значення модуля пружності.

Для композитів ПП-Fe та КПА-Fe, сформованих у магнітному полі, починаючи з концентрації наповнювача 10 % об., спостерігається зростання модуля пружності. Причому крива, що характеризує значення модуля пружності зразків, модифікованих магнітним полем, має більш різкий нахил, ніж для вихідних зразків. За високих концентрацій наповнювача значення модуля пружності модифікованих зразків дещо вище, ніж для вихідних зразків. Це вказує на залишковий вплив магнітного поля, що узгоджується з даними, наведеними в роботі [21].

Термомеханічні та теплофізичні властивості композитів.

Важливими характеристиками полімерних композитів є їхні термофізичні властивості. На рис. 4 наведені T_m досліджуваних композитів, отримані методом ДСК і ТМА. Значення температур майже не змінюються у

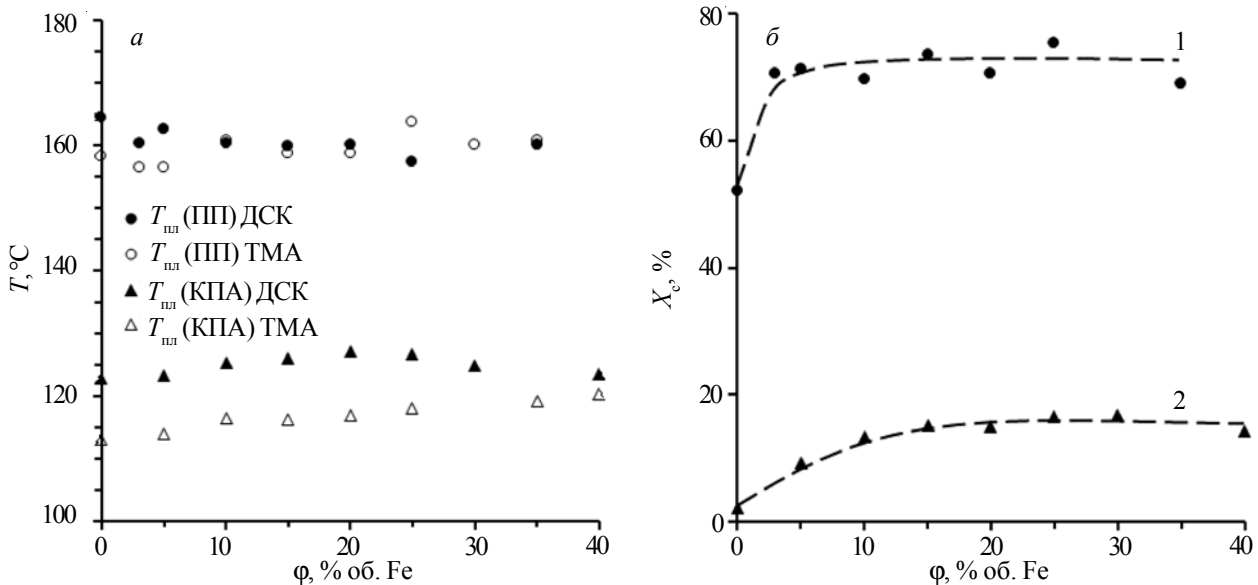


Рис. 4. Концентраційні залежності температури плавлення (а) та ступеня кристалічності (б) композитів ПП-Fe (1) і КПА-Fe (2)

всьому концентраційному інтервалі. Це означає, що внесення дисперсного наповнювача в полімерну матрицю та подальше збільшення його концентрації не впливає на $T_{пл}$ композитів ПП-Fe та КПА-Fe. Температури плавлення для композиту ПП-Fe, виміряні методами ДСК і ТМА, співпадають. Проте, $T_{пл}$ для композиту КПА-Fe трохи відрізняються між собою. Також з рис. 4 можна побачити незначне зростання $T_{пл}$ для композиту КПА-Fe при збільшенні концентрації наповнювача до 20 % об. заліза.

Використовуючи дані, отримані за допомогою ДСК, розраховано ступінь кристалічності (X_c) досліджуваних композитів:

$$X_c = \frac{\Delta H_{пл}}{\Delta H_0}, \quad (5)$$

де: $\Delta H_{пл}$ – теплота, що виділяється при плавленні композиту, віднесена до масової долі полімеру в композиті; ΔH_0 – теоретичне значення теплоти, що виділяється при плавленні полімеру з кристалічністю 100 % (для ПП $\Delta H_0 = 207,1$ Дж/г [25], для КПА $\Delta H_0 = 235,5$ Дж/г). Залежність X_c від концентрації наповнювача наведена на рис. 5, з якого видно, що внесення наповнювача змінює X_c досліджуваних композитів. Значення X_c для чистого ПП становить 52 %, при внесенні наповнювача та збільшенні його концентрації X_c композиту зростає в середньому до 72 % і залишається сталою до кінця всього досліджуваного концентраційного інтервалу. Для чистого КПА значення $X_c = 2$ % та поступово зростає зі збільшенням вмісту заліза (до 15 % об.). При подальшому збільшенні концентрації наповнювача X_c залишається на рівні 15 ± 1 %. З отриманих даних можна зробити висновок, що внесення наповнювача в полімерну матрицю збільшує її кристалічність. Тобто, поверхня наповнювача відіграє роль додаткових центрів

зародкоутворення. Значне збільшення концентрації наповнювача призводить до збільшення в'язкості системи, що погіршує процес кристалізації композиту. Низьке значення X_c для композиту КПА-Fe зумовлено тим, що КПА – це кополімер поліаміду, котрий синтезований на основі трьох мономерів (ПА6, ПА6.6 і ПА6.10). Відомо, що кополімери характеризуються низьким X_c або зовсім не кристалізуються [26].

В ході проведення ТМА досліджень отримано криві, котрі відображають теплове розширення наповненого полімерного композиту при його деформації в області температур вище $T_{пл}$ при постійному навантаженні на зразок. Досліджено коефіцієнти лінійного теплового розширення, котрі можна розрахувати за формулою:

$$\alpha = \frac{\Delta L}{\Delta T}, \quad (6)$$

де: $\Delta L/\Delta T$ – нахил кривої теплового розширення. Залежність коефіцієнта лінійного теплового розширення для композитів ПП-Fe та КПА-Fe наведена на рис. 5.

Отриману залежність коефіцієнта α можна розділити на три ділянки. Спостерігається деяке зменшення коефіцієнта α при внесенні наповнювача в полімерну матрицю. В концентраційному інтервалі від 5 до 25 % об. Fe значення α постійне. Починаючи від концентрації 25 % об. Fe залежність α від вмісту наповнювача починає спадати. Для композиту КПА-Fe така поведінка більш виражена, за рахунок сильної адгезії між полімером і частинками наповнювача, що обмежують теплове розширення полімерної матриці. Значення параметра α для досліджуваних полімерів перебуває на рівні $1,62 \cdot 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, в той же час для заліза цей показник є значно нижчим – $11,3 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$. Тому за великих концентрацій наповнювача внесок полімеру в теплове розширення композиту зменшується і значення

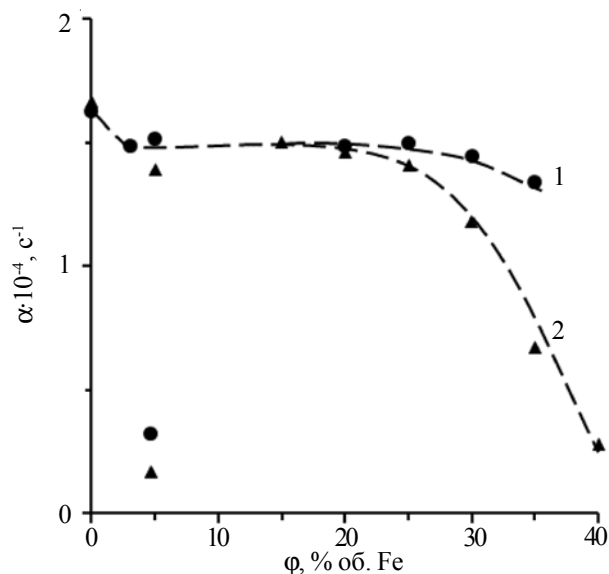


Рис. 5. Концентраційна залежність коефіцієнта лінійного теплового розширення композитів ПП-Fe (1) і КПА-Fe (2)

коефіцієнта α спадає.

Висновки.

В ході роботи вивчені структура, електричні, теплофізичні та механічні властивості полімерних композитів, наповнених дисперсними частинками заліза. Зразки у стані розплаву були модифіковані в зовнішньому постійному магнітному полі та порівняні їхні характеристики з вихідними даними для цих систем.

Встановлено, що завдяки обробці магнітним полем частинки Fe вибудовуються в стренги в напрямку дії магнітного поля. По мірі збільшення концентрації наповнювача стренги розгалужуються і, починаючи з вмісту 25 % об. заліза (при індукції магнітного поля 0,3 Тл), система переходить зі стану з одновимірним розподілом наповнювача до стану з тривимірним розподілом наповнювача.

Показано, що морфологія композиту впливає на електропровідні властивості. Так, вихідні композити

ПП-Fe та КПА-Fe з випадковим розподілом наповнювача у полімерній матриці характеризуються високим значенням порогу перколяції (19,7 та 29,5 % об. заліза відповідно). Для композитів, сформованих у магнітному полі, значення порогу перколяції становить 3,3 % об. для ПП-Fe та 5,0 % об. для КПА-Fe, тобто значення порогу перколяції модифікованих композитів зменшується в декілька разів. Утворена анізотропна структура наповнювача призводить до зміни значення порогу перколяції композитів та концентраційної залежності модулів пружності.

Модуль пружності вихідних композитів зростає при збільшенні концентрації наповнювача та узгоджується з теоретичними розрахунками за моделлю Агарі-Уно. Концентраційна залежність модуля пружності модифікованих композитів має складний характер, що зумовлено зміною морфології системи. За малих концентрацій наповнювача значна кількість частинок, що містяться в стренгах, виключена із взаємодії з прикладеним напруженням, що призводить до певного зменшення модуля пружності. За високих концентрацій модуль пружності модифікованих композитів вищий, ніж для вихідних зразків, що свідчить про залишковий вплив модифікації в магнітному полі.

Ступінь кристалічності полімерної матриці досліджуваних композитів ПП-Fe та КПА-Fe зростає при внесенні частинок заліза в композит. Така ситуація пов'язана з тим, що поверхня наповнювача виступає додатковими центрами зародкоутворення, тим самим збільшуючи ступінь кристалічності полімерної матриці.

Значення коефіцієнта теплового розширення знижується при внесенні наповнювача в полімерну матрицю і є сталим до концентрації 25 % об. Fe. Подальше збільшення концентрації наповнювача призводить до зменшення цього значення, що пов'язано з відмінністю коефіцієнтів для досліджуваних полімерів та заліза. Різне зменшення коефіцієнта теплового розширення для композиту КПА-Fe зумовлено високим ступенем адгезії полімерної матриці до наповнювача.

Література

1. Amancio-Filho S.T., Santos J.F. Joining of polymers and polymer-metal hybrid structures: recent developments and trends. *Polym. Eng. Sci.*, 2009, 49: 1461–1476.
2. Hanemann T., Vinga D. Polymer-nanoparticle composites: from synthesis to modern applications. *Materials*, 2010, 3: 3468–3517.
3. Pugal D., Jung K., Alvo Aabloo, Kim K. Ionic polymer-metal composite mechano-electrical transduction: review and perspectives. *Polym. Int.*, 2010, 59: 279–289.
4. Bhattacharya S.K. Metal-filled polymers: properties and applications. New York: Marcel Dekker Inc., 1986: 361, ISBN 0-8247-7555-4.
5. Seanor D.A., *Electrical Properties of Polymers*. New York: Academic Press, 1982: 379.
6. A. Mamunya Ye.P., M.V. Iurzhenko, Lebedev E.V., Levchenko V.V., Chervakov O.V., Matkovska O.K., Sverdlіkovska O.S. *Electroactive polymer materials*, Kyiv: Alpha-reklama, 2013: 398 (in Ukrainian).
7. Mamunya Ye.P., Davydenko V.V., Pissis P., Lebedev E.V. Electrical and thermal conductivity of polymers filled with metal powders. *Eur. Polym. J.*, 2002, 38: 1887–1897.
8. Maaroufi A., Haboubi K., Amarti A., Carmona F. Electrical resistivity of polymeric matrix loaded with nickel and cobalt powders. *J. Mater. Sci.*, 2004, 39: 265–270.

9. *Frederick R., Yu King R., Kuriakose M. et. al.* Electrical and thermal transport properties of polyaniline/silver composites and their use as thermoelectric materials. *Synth. Met.*, 2015, 199: 196–204.
10. *Krupa I., Cecen V., Boudenne A., Prokes J., Novak I.* The mechanical and adhesive properties of electrically and thermally conductive polymeric composites based on high density polyethylene filled with nickel powder. *Mater. Des.*, 2013, 51: 620–628.
11. *Mamunya Y.P., Muzychenko Y.V., Lebedev E.V. et al.* PTC effect and structure of polymer composites based on polyethylene/polyoxymethylene blend filled with dispersed iron. *Polym. Eng. Sci.*, 2007, 47 (1): 34–42.
12. *Genetti W. B., Yuan W.L., Grady B.P. et. al.* Polymer matrix composites: Conductivity enhancement through polypyrrole coating of nickel flake. *J. Mater. Sci.*, 1998, 33: 3085–3093.
13. *Nurazreena, Hussain L., Ismail H., Mariatti M.* Metal filled high density polyethylene composites – electrical and tensile properties. *J. Thermop. Compos. Mater.*, 2006, 19: 413–425.
14. *Selvin T., Kuruvillab J., Sabu T.* Mechanical properties of titanium dioxide-filled polystyrene microcomposites. *Mater. Lett.*, 2004, 58: 281–289.
15. *Goc K., Gaska K., Klimczyk K. et.al.* Influence of magnetic field-aided filler orientation on structure and transport properties of ferrite filled composites. *J. Magnetism and Magnetic Mater.*, 2016, 1: 345–353.
16. *Leng J. S., Huang W. M., Lan X. et. al.* Significantly reducing electrical resistivity by forming conductive Ni chains in a polyurethane shape-memory polymer/carbon-black composite. *App. Phys. Lett.*, 2008, 92: 204101-1–204101-3.
17. *Mamunya Ye.P. Levchenko V.V., Lebedev E.V.* Thermal conductivity and electrical conductivity of polymer-metal composites with 1D structure of the filler, that was formed in magnetic field. *Polymer J. (Ukr.)*, 2016, 38(1): 3-17 (in Ukrainian).
18. *Zhang B., Xie Ch., Hu J., et.al.* Novel 1–3 metal nanoparticle/polymer composites induced by hybrid external fields. *Compos. Sci. Tech.*, 2006, 66: 1558–1563.
19. *Boudenne A., Mamunya Ye. P., Levchenko V.V. et. al.* Improvement of thermal and electrical properties of Silicone-Ni composites using magnetic field. *Eur. Polym. J.*, 2015, 63: 11–19.
20. *Bellan C., Bossis G.* Field dependence of viscoelastic properties of MR elastomers. *Int. J. Mod. Phys. B*, 2002, 16: 2447–2453.
21. *Varga Z., Filipcsei G., Zrinyi M.* Magnetic field sensitive functional elastomers with tuneable elastic modulus. *Polymer*, 2006, 47: 227–233.
22. *Stepanov G.V., Abramchuk S.S., Grishin D.A. et.al.* Effect of a homogeneous magnetic field on the viscoelastic behavior of magnetic elastomers. *Polymer*, 2007, 48: 488–495.
23. *Agari Y., Uno T.* Estimation on thermal conductivities of filled polymers. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1986, 32: 5705–5712.
24. *Boudenne A., Ibos L., Fois M. et al.* Electrical and thermal behavior of polypropylene filled with copper particles. *Composites*, 2005, 36 (A): 1545–1554.
25. *Velasco J., Ardanuy M., Realinho V. et. al.* Polypropylene/clay nanocomposites: combined effects of clay treatment and compatibilizer polymers on the structure and properties. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2006, 102: 1213–1223.
26. *Encyclopedia of polymers. Ed. Kabanov V. A.* Crystallinity. M.: Sovetskaya entsiklopediya, 1977, 3: 576 (in Russian).

Надійшла до редакції 8 червня 2017 р.

Структура, электрические, теплофизические и механические свойства металлонаполненных композитов, сформированных в магнитном поле

А.И. Мисюра¹, Е. П. Мамуня², В.Л. Демченко², Н.П. Кулиш¹, А. П. Сыровец²

¹Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко
4, пр. Глушкова, Киев 03022, Украина

²Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины
48, Харьковское шоссе, Киев, 02160, Украина

Полимерные композиты на основе полипропилена (ПП) и кополиамида (КПА), наполненные дисперсными частицами железа (Fe), которые подвергались модификации магнитным полем в состоянии расплава, образуют одномерную проводящую структуру наполнителя. Исследована морфология исходных и модифицированных композитов, их электропроводящие, теплофизические и механические характеристики с помощью методов термомеханического анализа (ТМА) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Модификация композитов магнитным полем меняет характер распределения наполнителя в полимерной матрице, что в свою очередь, влияет на электропроводность и модуль упругости композитов. Так, порог перколяции для исходных композитов ПП-Fe и КПА-Fe составляет 19,7 и 29,5 % об., тогда как для модифицированных – 3,3 и 5,0 % об. наполнителя соответственно. Для высоконаполненных образцов модуль упругости модифицированных композитов несколько выше, чем для исходных систем. Внесение наполнителя в композит приводит к увеличению степени кристалличности его полимерной матрицы.

Ключевые слова: полимерные композиты, модификация магнитным полем, электропроводность, теплофизические характеристики, модуль упругости.

Structure, electrical, thermophysical and mechanical properties of metal-filled composites formed in a magnetic field

A. I. Misiura¹, Ye. P. Mamunya², V. L. Demchenko², N. P., Kulish¹, G. P. Syrovets²

¹Taras Shevchenko National University of Kyiv
4, Hlushkova prospekt, Kyiv, 03022, Ukraine

²Institute of macromolecular chemistry of NAS of Ukraine
48, Kharkivs'ke shose, Kyiv, 02160, Ukraine

Polymer composites based on polypropylene (PP) and copolyamide (CPA) filled with dispersed iron (Fe) were modified in magnetic field in a state of melt. As a result, the filler formed a one-dimensional conductive structure. Morphology of the initial and modified composites, their conductivity, thermophysical and mechanical characteristics have been studied using thermomechanical analysis (TMA) and differential scanning calorimetry (DSC). Modification of composites in magnetic field changes the character of fillers distribution in the polymer matrix, that, in turn affects on conductivity and modulus of elasticity of composites. Hence, the percolation threshold for the initial PP-Fe and CPA-Fe composites is 19,7 and 29,5 % vol., for the modified composites it is 3,3 % vol. and 5,0 % vol. respectively. For the samples with high concentration of filler, the modulus of elasticity for modified composites is higher than for the initial systems. The addition of a metal filler to composites results in an increase the crystallinity of it's polymer matrix.

Key words: polymer composites, modification in magnetic field, conductivity, thermophysical characteristics, modulus of elasticity.