

УДК 541.64:542.952

## ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ И РЕЛАКСАЦИОННЫХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНЫХ НАНО- И МАКРОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ СЕТЧАТЫХ ПОЛИМЕРОВ

<sup>1</sup>Магомедов Гас.М., <sup>2</sup>Магомедов М.Р., <sup>1</sup>Абакаров С.А., <sup>1</sup>Магомедов Гус.М., <sup>2</sup>Фаталиев М.Б.

<sup>1</sup>ФГБОУ ВПО «Дагестанский государственный педагогический университет»,

Махачкала, e-mail: gasan\_mag@mail.ru;

<sup>2</sup>ГАОУ ВО «Дагестанский государственный университет народного хозяйства»,

Махачкала, e-mail: magomedzapir83@mail.ru

Исследовано влияние температуры и концентрации наночастиц SiO<sub>2</sub> и макроапполнителей в виде стекловолокон той же химической природы на электропроводность и релаксационные свойства композитов на основе сетчатых эпоксициановых полимеров. Установлено существенное различие зависимости проводимости от температуры в прямом и обратном направлениях, обнаружены максимумы на зависимостях  $\lg\sigma(10^3/T)$ , обсуждены механизмы проводимости в различных физических состояниях, а также механизмы  $\alpha_1$  и  $\alpha'_1$  процессов релаксации. На основе исследований можно заключить, что с увеличением количества наполнителя SiO<sub>2</sub> возрастает температура стеклования, особенно для малых концентраций по сравнению с исходным полимером. Малые концентрации наночастиц SiO<sub>2</sub> в эпоксициановом полимере могут выступить как дополнительные узлы химических связей и смещающие  $\alpha_1$  и  $\alpha'_1$  процессы релаксации в область высоких температур. Нанонаполнитель SiO<sub>2</sub> даже при малых концентрациях (5 мас. %) существенно повышает электропроводность композита по сравнению с макроапполнителем-стекловолокном, содержание которого в пластике составляет 60–70 %.

**Ключевые слова:** наноккомпозит, электропроводность, двуокись кремния, адсорбция, стекловолокна, процесс релаксации, межфазный слой

## THE TEMPERATURE DEPENDENCE OF THE ELECTRICAL AND RELAXATION PROPERTIES OF POLYMER NANO- AND MAKROKOMPOZITOV BASED ON CROSS-LINKED POLYMERS

<sup>1</sup>Magomedov Gas.M., <sup>2</sup>Magomedov M.R., <sup>1</sup>Abakarov S.A.,

<sup>1</sup>Magomedov Gus.M., <sup>2</sup>Fataliev M.B.

<sup>1</sup>Dagestan State Pedagogical University, Makhachkala, e-mail: gasan\_mag@mail.ru;

<sup>2</sup>Dagestan State University of National Economy, Makhachkala, e-mail: magomedzapir83@mail.ru

The effect of temperature and concentration of nanoparticles and SiO<sub>2</sub> makronapolniteley a glass of the same chemical nature of the electrical conductivity and the relaxation properties of composites based epoksidianovyh reticulated polymers. The essential difference between the temperature dependence of the conductivity in the forward and reverse directions, detected peaks on the curves of  $\lg\sigma(10^3/T)$ , discussed the mechanisms of conductivity in different physical states, as well as mechanisms  $\alpha_1$  and  $\alpha'_1$  processes relaxation. Based on research it can be concluded that increasing the amount of filler increases SiO<sub>2</sub> glass transition temperature, especially for low concentration compared to the original polymer. Small concentration of nanoparticles of SiO<sub>2</sub> in the epoxy resin can act as additional components of chemical bonds and the biasing  $\alpha_1$  and  $\alpha'_1$ - and relaxation processes in the region of high temperatures. Nanofiller SiO<sub>2</sub> even at low concentrations (5wt. %) substantially improves the conductivity of the composite in comparison with makronapolnitelem – glass fiber content in the plastics amounts to 60–70 %.

**Keywords:** nanocomposite, electroconductivity, silicon dioxide, adsorption, fiberglass, relaxation process, interphase layer

Изучение наноккомпозитов становится актуальной научно-фундаментальной и практической задачей, которая важна для выбора технологий и создания наноккомпозитов с требуемыми свойствами. Электрические и релаксационные свойства нано- и макрокомпозитов на основе сетчатых полимеров практически не исследованы. Мало изучена связь между электрическими, релаксационными и структурными свойствами композиционных наноматериалов.

Поэтому в работе приведены результаты сравнительного исследования электро-

проводности и релаксационных свойств эпоксицианового полимера ЭД-20, наноккомпозитов на основе ЭД-20 и наночастиц SiO<sub>2</sub> (1,5; 3; 5%), макрокомпозитов – эпоксистеклопластиков на основе матриц ЭД-20, ЭДТ-10 и макроапполнителем-стекловолокном, содержание которого в пластике составляет 60–70% в температурном интервале 285–450 К. Однонаправленные стеклопластики исследовались в трех взаимно перпендикулярных направлениях.

Измерение электропроводности образцов 1 и 4 проводилось вдоль волокон,

2 и 5 – перпендикулярно волокнам в плоскости препрегов, а 3 и 6 – перпендикулярно препрегам. Как видно из рис. 1, графики похожи в направлениях измерения электропроводности ( $\sigma$ ), в так называемой области «эффективной» проводимости [1]. Зависимость электропроводности от температуры имеет сложный вид (рис. 1).

( $10^{-6} \dots 10^{-5}$ )  $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ , после чего начинает уменьшаться при дальнейшем увеличении температуры и достигает минимума. Перед началом высокоэластического состояния уменьшение  $\sigma$  всех образцов происходит примерно на три порядка, и они становятся близкими, но не достигает начальной проводимости (рис. 1).

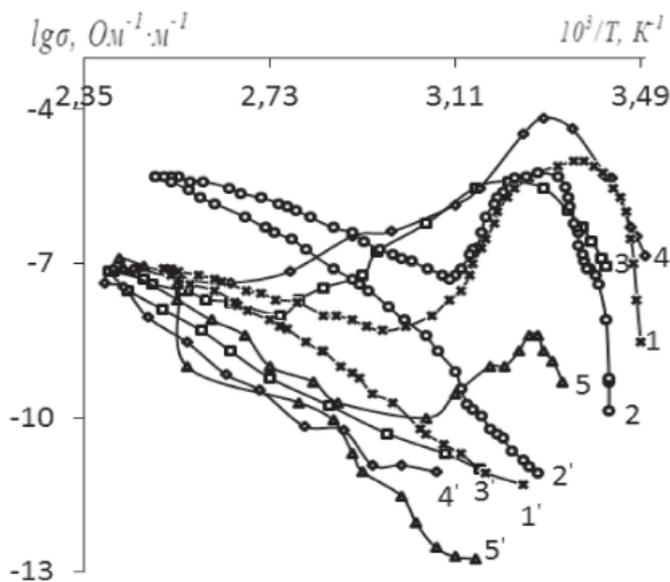


Рис. 1. Температурная зависимость электропроводности полимера ЭД-20-1, нанокompозита на основе  $\text{SiO}_2$  (5%) – 2, макрокомпозита на основе стекловолокон в продольном – 3, поперечном – 4, перпендикулярном – 5 направлениях при прямом измерении с повышением температуры и 1', 2', 3', 4', 5' – при обратном ходе с понижением температуры

Влияние нанонаполнителя  $\text{SiO}_2$  и макрополнителя СВ на электропроводность композитов при комнатной температуре выражается в увеличении  $\sigma$  на 1–2 порядка. Причем макрополнитель СВ дает больший прирост  $\sigma$  по сравнению с наночастицами  $\text{SiO}_2$ . Это связано с тем, что влагопоглощаемость ЭД-20 с нанонаполнителем меньше, чем с макрополнителем. При этом максимум с макрополнителем растянут по сравнению с нанонаполнителем, это связано с проникновением частиц воды вдоль границы раздела стеклянне волокно-полимерная матрица, а также большим объемом поглощенной воды стеклопластиком по сравнению с нанокompозитом.

При комнатной температуре проводимость всех образцов эпоксидианового полимера ЭД-20, нанокompозита на основе ЭД-20 и наночастиц  $\text{SiO}_2$  (5%) составляет  $10^{-11} \dots 10^{-10}$   $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ . При увеличении температуры проводимость всех образцов увеличивается, достигает максимума

Температурный интервал максимума для образцов с содержанием  $\text{SiO}_2$  (5%) заключен в интервале 28 °С, а для исходного ЭД-20 – 40 °С.

Электропроводность с увеличением температуры достигает максимума во всех образцах макрокомпозитов – эпоксидстеклопластиков  $\approx 310$  К.

Максимум наблюдается в интервале температур  $\Delta T = 37^\circ\text{C}$  (рис. 1). В максимуме образец 3 имеет  $\lg\sigma = -4$   $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ , а 4 –  $\lg\sigma = -5,9$   $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ , образец 5 имеет  $\lg\sigma = -8,4$   $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ . После максимума  $\lg\sigma$  всех образцов с увеличением температуры уменьшаются до минимума. После достижения минимума  $\lg\sigma$  образцов увеличиваются и имеют одинаковый угол наклона до температуры 450 К, что связано с ионной проводимостью связующего [1, 3, 9]. Наличие одинакового наклона  $\lg\sigma(10^3/T)$  образцов может свидетельствовать о схожести механизмов образования носителей.

Электропроводность образца 5 эпоксидных стеклопластиков перпендикулярна плоскости препрегов во всем температурном интервале ниже по сравнению с другими направлениями, что можно связать со слоистым расположением СВ в макрокомпозиатах. После температуры 450К измерения электропроводности проводились с понижением температуры.

Как видно из рис. 1, графики обратного хода  $\lg\sigma(10^3/T)$  отличаются друг от друга углом наклона. Для образцов графики имеют один излом и электропроводность образца 5 уменьшается до  $\lg\sigma = -13 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{м}^{-1}$ , а  $\lg\sigma$  образцов продолжают уменьшаться с меньшим углом наклона. Уменьшение  $\lg\sigma$  образцов с уменьшением температуры можно объяснить понижением концентрации ионов в смолах ЭД-20. То, что  $\lg\sigma$  образцов остаются постоянными и численные значения  $\lg\sigma_4 > \lg\sigma_5 > \lg\sigma_6$  наводит на мысль, что вдоль СВ ионы рассеиваются меньше и сами СВ поставляют ионы.

Существенное возрастание электропроводности и полимера, и макрокомпозиата, и макрокомпозиата наблюдается в интервале температур от 298–313 К. Вблизи комнатных температур к механизмам объемной проводимости компонентов во всех образцах, возможно, добавляется поляризационный механизм проводимости адсорбированных молекул воды [4, 5, 6]. При дальнейшем увеличении температуры происходит десорбция молекул воды, поэтому проводимость после максимума уменьшается до проводимости, обусловленной основными носителями тока (ионами разного происхождения) компонентов. В высокоэластическом состоянии предположительно действует, в основном, ионная проводимость. При этом число носителей заряда композиций увеличивается как за счет нагревания матрицы ЭД-20, так и за счет дополнительных носителей тока, поставляемых наночастицами  $\text{SiO}_2$  и макрочастицами СВ. Об этом свидетельствует то, что электропроводность нано- и макрокомпозиатов увеличивается с ростом концентрации  $\text{SiO}_2$  и СВ по сравнению с исходным полимером.

В обеих сериях образцов следует обратить внимание на то, что исходные значения  $\lg\sigma$  во всех образцах выше, чем конечные значения обратного хода  $\lg\sigma$ . Причем эта разница в образцах вдоль СВ и перпендикулярно им в плоскости препрегов составляет 4–5 порядка, а относительно максимального значения  $\lg\sigma$ , эта разница доходит до 6–7. В образце 5 разница между исходными

и конечными значениями  $\lg\sigma$  составляет 2–3, а между максимальными и конечными значениями  $\lg\sigma$  составляет 4, 5. Отсюда можно сделать вывод, что исходные образцы содержат носители, связанные как с исходным материалом СВ, так и адсорбированными молекулами воды.

Графики прямого и обратного хода  $\lg\sigma(10^3/T)$  (рис. 1) свидетельствуют о существенном влиянии адсорбированных молекул воды на электрические и электроизоляционные характеристики материала на связь между чувствительными к влаге Si-O-C, которые могут разрушиться под действием воды. И связанное с этим адгезионное взаимодействие между эпоксидным полимером с одной стороны наноаполнителем  $\text{SiO}_2$  и стекловолоконном с другой стороны. Таким образом влага может влиять на адгезию СВ и ЭС, что будет отражаться на прочности и других физико-механических свойствах ЭСП.

В высокоэластическом состоянии при высоких температурах увеличивается подвижность сегментов макромолекул полимерной матрицы, что должно приводить к рассеиванию носителей тока и понижению их подвижности. В этом состоянии число носителей тока разного происхождения макрокомпозиатов увеличивается. Чем больше концентрация наночастиц  $\text{SiO}_2$ , тем больше носителей тока они поставляют. Поэтому  $\sigma$  образцов с большим содержанием  $\text{SiO}_2$  в этой области и во всем интервале температура выше. Электропроводность  $\sigma$  полимеров обычно описывается [9] формулой

$$\sigma = \sigma_0 e^{-\Delta E/2KT}, \quad (*)$$

где  $\sigma_0$  – начальная электропроводность;  $\Delta E$  – энергия активации;  $K$  – постоянная Больцмана;  $T$  – абсолютная температура.

Однако в [3] отмечается, что формула (\*) для полимеров с ионной проводимостью при температуре выше температуры стеклования можно рассматривать лишь как опытный параметр, а не как энергия активации.

По расчетам этот параметр для образцов в высокоэластическом состоянии получается одинаковым и равным  $\Delta E = 0,41$  эВ. Он увеличивается для всех образцов в области ниже температуры излома в стеклообразном состоянии. Для образцов с большими концентрациями  $\text{SiO}_2$   $\Delta E = 1,14$  эВ, что значительно больше, чем для исходного полимера, где  $\Delta E = 0,43$  эВ.

**Релаксационные свойства**

Исследованием релаксационных свойств полимерных нано- и макрокомполитов методом динамического механического анализа [7] в широком интервале температур 285–450 К и диапазоне частот  $10^{-2} \dots 10^3$  Гц установлено, что скорость звука в стеклообразном состоянии полимерной матрицы нанокомпозита уменьшается по мере увеличения концентрации наполнителя  $\text{SiO}_2$ , а в высокоэластическом состоянии скорость звука симбатно увеличивается с концентрацией. Обнаружена аномальная зависимость скорости звуковых волн от концентрации наполнителя (рис. 2).

зей полимерной матрицы. В стеклообразном же состоянии наночастицы способствуют уменьшению степени межмолекулярного взаимодействия полимерных цепей вследствие удаления их друг от друга, приводя к уменьшению скорости звуковых волн при увеличении их концентрации.

На температурной зависимости  $\text{tg}\delta$  наблюдаются два максимума для каждого образца,  $\alpha_1$  и  $\alpha'_1$  (рис. 3). Наличие  $\alpha_1$  и  $\alpha'_1$  – процессов релаксации свидетельствует о наличии квазидвухфазной системы матрицы нанокомпозита.  $\alpha'_1$  – процесс можно отнести к размораживанию сегментальной подвижности слабосшитой дефектной

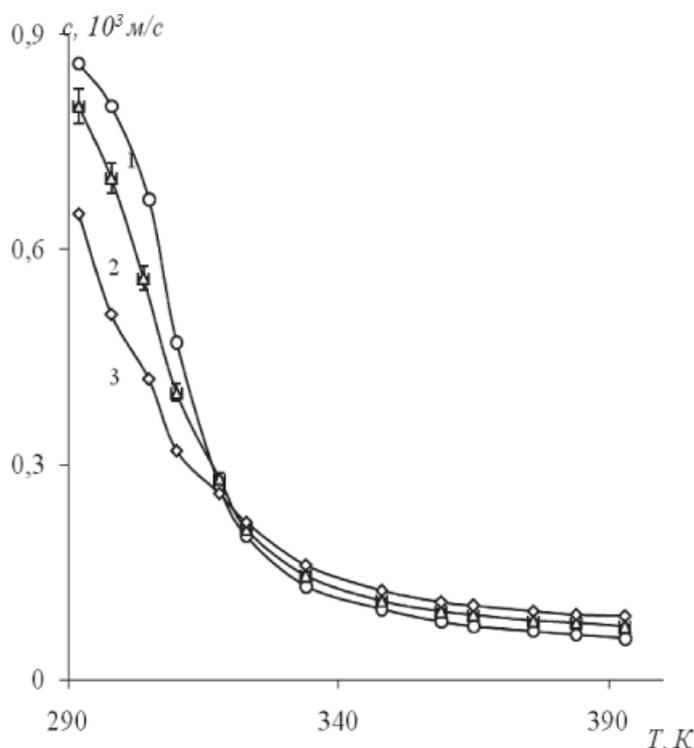


Рис. 2. Температурная зависимость скорости звука композитов на основе ЭД-20, содержащего нанонаполнитель  $\text{SiO}_2$ : исходного полимера – 1; 1,5%  $\text{SiO}_2$  – 2; 5%  $\text{SiO}_2$  – 3

Поскольку динамический модуль упругости пропорционален квадрату скорости звука, то это свидетельствует о том, что упругие свойства в высокоэластическом состоянии композита улучшаются по мере увеличения концентрации наполнителя  $\text{SiO}_2$ . По величине  $E'_{\text{в.эл.}}$  можно определить эффективную степень сшивания матрицы композита. Влияние нанонаполнителя  $\text{SiO}_2$  на структуру эпоксидного полимера можно рассматривать как появление дополнительных узлов в пространственной сетке химических свя-

части полимерной матрицы, а  $\alpha_1$  – процесс к более сшитой структурной части полимерной матрицы – кластеру.

Введение нанонаполнителя  $\text{SiO}_2$  приводит к изменению интенсивности  $\alpha_1$  и  $\alpha'_1$  процессов релаксации, их температурного положения и объемного содержания редкосшитых и густосшитых областей полимерной матрицы. С увеличением количества наполнителя  $\text{SiO}_2$  возрастает температура стеклования, особенно для малых концентраций по сравнению с исходным полимером.

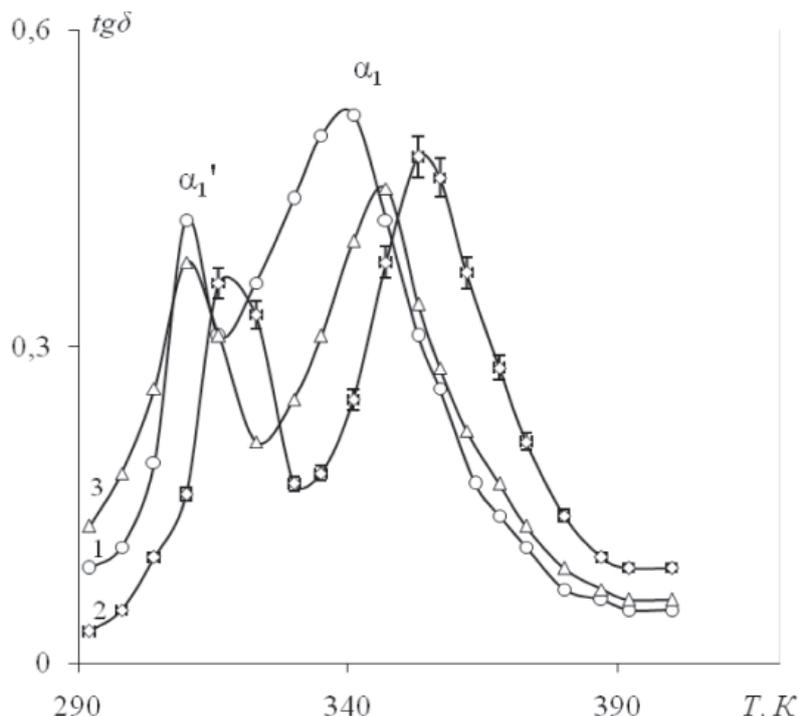


Рис. 3. Температурная зависимость тангенса угла механических потерь  $tg\delta$  композитов на основе ЭД-20, содержащего нанонаполнитель  $SiO_2$ : исходного полимера – 1; 1,5%  $SiO_2$  – 2; 5%  $SiO_2$  – 3

Армированные пластики представляют собой макрогетерогенные системы, свойства которых зависят не только от свойств армирующих волокон и полимерной матрицы, но и от взаимодействия между компонентами, приводящего к изменению структуры и физических свойств граничных слоев полимерной матрицы.

Для макрокомпозита стеклопластика энергия активации двух релаксационных процессов  $\alpha_1'$  и  $\alpha_1$  (рис. 4), соответствующие переходу полимерной матрицы из стеклообразного в высокоэластическое состояние соответственно равны  $0,71 \text{ эВ}/\alpha_1'$ -процесс/ и  $0,75 \text{ эВ}/\alpha_1$ -процесс/.  $\alpha_1'$ -процесс можно связать с сегментальной подвижностью в граничном слое полимера вблизи поверхности волокна. Она имеет редкую пространственную сетку и более низкую температуру стеклования по сравнению с исходным ЭДТ-10,  $\alpha_1$ -процесс стеклопластика можно отнести к размораживанию сегментальной подвижности в полимерном слое, находящейся вдали от стекловолокна, и имеющей такие же структуры и свойства, что и ненаполненный ЭДТ-10.

$\alpha_1'$  – релаксационный процесс в стеклопластике проявляется более интенсивно, чем высокотемпературный  $\alpha_1$ -процесс. Это свидетельствует о том, что большая часть

объема полимерной матрицы стеклопластика формируется при взаимодействии полимера, аппрета и стекловолокна [8].

В процессе термообработки образцов различия в структуре армированного полимера еще более возрастают. Различным образом структурированные области полимерной матрицы имеют разные температурные интервалы проявления размораживания сегментальной подвижности. Так как вязкоупругие свойства полимера по мере удаления от поверхности стекловолокна изменяются не дискретно, а непрерывно, имеют место наложения областей проявления релаксационных процессов гетерогенной по структуре полимерной матрицы стеклопластика. Эффективная степень сшивания полимера в граничащем со стекловолокном слое является более редкой по сравнению с полимером, удаленным от поверхности волокна.

Структурные исследования армированного пластика методами оптической и электронной микроскопии (рис. 5) показали, что структура полимерной матрицы существенно различна вблизи поверхности аппретированного стекловолокна и вдали от нее, что подтверждают высказанные нами предположения и результаты косвенных методов исследования.

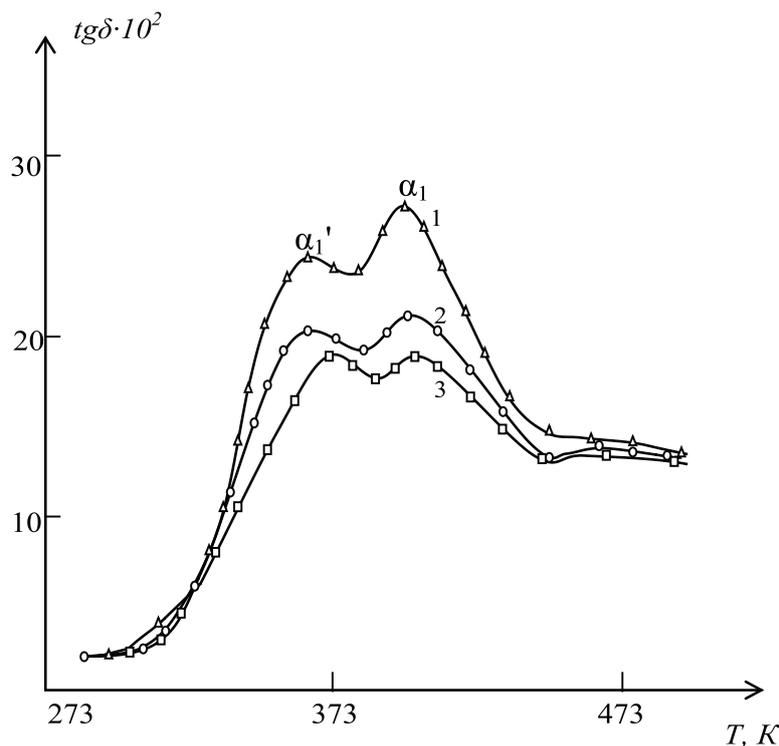


Рис. 4. Температурная зависимость  $tg\delta$  и стеклотемпература на основе полимера ЭДТ-10 с различным объемным содержанием стекловолокна ВМ-1 (аппрет АГМ-3):  
1 – 61,8%, 2 – 65% и 3 – 70,5%

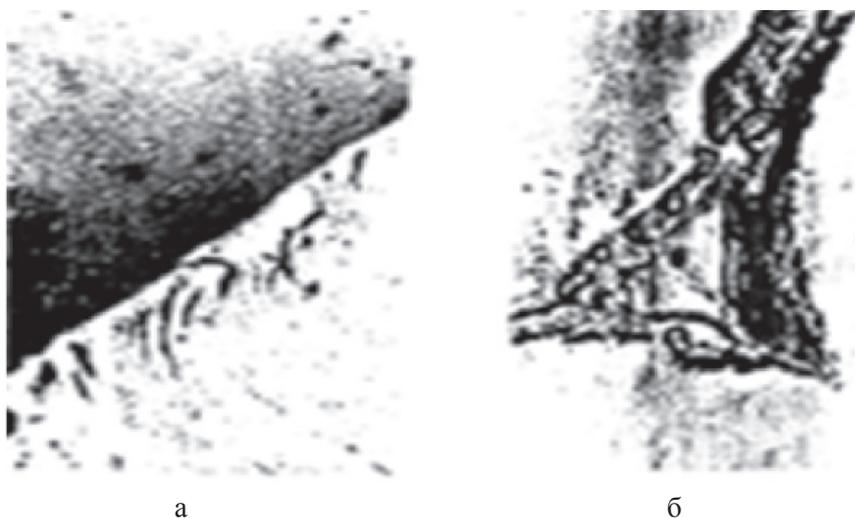


Рис. 5. Микроструктура однонаправленного стеклопластика на основе полимера ЭДТ-10, стекловолокна марки ВМ-1, аппрета АГМ-3:  
а – граница между волокном и полимером (Увеличение  $\times 20000$ );  
б – полимер между тремя волокнами (Увеличение  $\times 1500$ )

Исходя из этих структурных исследований, полимерную матрицу армированного пластика достаточно обоснованно можно представить состоящей из двух различающихся по структуре областей: граничного слоя полимера, формирующе-

гося вблизи поверхности стекловолокна при взаимодействии полимера, аппрета и волокна, а также полимера, имеющего такую же структуру, что и неармированный полимер. Эти различные структурные области полимерной матрицы имеют

различные релаксационные свойства [8], что было обнаружено при исследовании динамических механических свойств армированного пластика.

В основе главного  $\alpha$  – релаксационного перехода в армированном полимере лежат структурные различия в объеме полимерной матрицы, а его механизм является наличие кинетических сегментов, значительно различающихся эффективными размерами.

На основе исследований можно заключить, что с увеличением количества наполнителя  $\text{SiO}_2$  возрастает температура стеклования, особенно для малых концентраций по сравнению с исходным полимером. Малые концентрации наночастиц  $\text{SiO}_2$  в эпоксидном полимере могут выступить как дополнительные узлы химических связей и смещающие  $\alpha_1$  и  $\alpha'_1$ -процессы релаксации в область высоких температур [2]. Нанонаполнитель  $\text{SiO}_2$  даже при малых концентрациях (5 мас. %) существенно повышает электропроводность композита по сравнению с макронаполнителем-стекловолокном, содержание которого в пластике составляет 60–70 %.

### Список литературы

1. Бартнев Г.М., Зеленов Ю.В. Физика и механика полимеров. – М.: Высшая школа, 1983. – 391 с.
2. Барабанова А.И., Шевнин П.Л., Пряхина Т.А., Бычко К.А., Казанцева В.В., Завин Б.Г., Выгодский Я.С., Аскадский А.А., Филиппова О.Е., Хохлов А.Р. Нанокompозиты на основе эпоксидной смолы и частиц двуокиси кремния // Высокомолекулярные соединения. – 2008. – Т. 50(А). – № 7. – С. 1242–1254.
3. Гуль В.Е., Царский Л. И др. Электропроводящие полимерные материалы. – М.: Химия, 1968. – 247 с.
4. Магомедов Г.М., Магомедов М.Р., Козлов Г.В. Фрактальная трактовка зависимости электропроводности нанокompозитов на основе эпоксиполимера и диоксида кремния от температуры // Нанотехнологии. Наука и производство. – 2011. – № 5 (14). – С. 77–82.
5. Магомедов М.Р. Влияние многокомпонентной матрицы на релаксационные и электрические свойства полимер – полимерных нанокompозитов // Известия ДГПУ. Естественные и точные науки. – 2010. – № 3. – С. 7–10.
6. Магомедов М.Р., Магомедов Г.М., Абакаров С.А., Борукаев Т.А., Микитаев А.К. Влияние молекулярной подвижности на вязкоупругие и электрические свойства полимер – полимерных нанокompозитов // Фазовые переходы, критические и нелинейные явления в конденсированных средах: сборник трудов международной конференции. – Махачкала, 2010. – С. 259–262.
7. Магомедов Г.М. Практикум по физике полимеров и композитов. – Махачкала: ДГПУ, 1995. – 101 с.
8. Магомедов Г.М. Автореферат диссертации доктора физ.-мат. наук. – М., 2005. – 47 с.
9. Сажин Б.И., Лобанов А.М., Романовская О.С. и др. Электрические свойства полимеров / под ред. Б.И. Сажина. – 3-е изд., перераб. – Л.: Химия, 1986. – 224 с.