УДК678.686:678.01:537.63

Композити на основі поліепоксиду, оксидів металів і поліаніліну, отверднені у сталих фізичних полях: структура, густина та *ас*-провідність

В.О. Віленський¹, Ю.В. Бардадим¹, Ю.П. Гомза¹, Ю.Ю. Керча¹, А.П. Позній², М.М. Загорний²

¹Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України 48, Харківське шосе, Київ 02160, Україна ²Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України 3, вул. Кржижановського, Київ-142, 03680, Україна

> Проведено дослідження густини мезокомпозитів складу ЕП; ЕП – 3% MeO та ЕП – 3% (Me'O + Me^{II}O) залежно від умов тверднення та встановлено селективний вплив ПМП/ПЕП на величину $\Delta \rho_{_{MK^{2}}}$ зумовлений відмінністю взаємодії систем ЕП \leftrightarrow MeO та MeO \leftrightarrow ЕП \leftrightarrow ПАн з фізичними полями. Встановлено кореляцію густини МК з густиною Ме, Аналіз змін величини Δρ, у масиві зразків МК засвідчує ефективність впливу ПМП на формування густини полімерної матриці. З використанням програмних продуктів XPowder і WinPLOTER проведено індексування орторомбічної гратки Сг, О,. Методом спроб і помилок визначені параметри нової орторомбічної гратки кристалічної фази $Cr_{,O_{3}}$: a = 5,58 Å; b = 4,82 Å; c = 5,98 Å; $\alpha = \beta = \gamma = 90^{\circ}$, $V = 160,84 \ \text{Å}^3, \ Z = 4, \ c \phi$ ормованої у мезокомпозиті складу ЕП – 3% (Cr,O₃ + ПАн)ПЕП. Використовуючи вираз Шеррера з наперед прийнятим значенням k = 1, розраховані розміри кристалітів порошку Сг,О, і як наповнювача МК різних складів та умов тверднення. Встановлено, що у складі порошку Cr,O, наявні кристаліти трьох розмірів. При введенні Cr,O, в термореактопласт відбувається збільшення розмірів його кристалітів, зменшення їх дисперсності та часткова рекристалізація під впливом формування хімічної сітки епоксиполімеру. Залучення ПМП/ПЕП до тверднення МК складу ЕП – 3% Сг.О, сприяє утворенню кристалітів двох домінантних розмірів 10,2–13,2 нм. Досліджено ас-провідність МК залежно від оструму. Для всіх МК характерне різке зростання провідності на ~ 3 порядки в діапазоні частот $10^2 - 10^5 \Gamma$ ц і поступове сповільнення σ_{er} у високочастотній області. Це підтверджує, що перша частина провідності пов'язана з проявом стрибкоподібного переносу електронів у діелектричній матриці, що притаманно впорядкованим і невпорядкованим системам. За результатами дослідження зроблено висновок про зміну механізму переносу носіїв струму зі стрибкоподібного на зонний в МК складу ЕП – 3% (Cr₂O₃ + ПАн), отвердненого в ПМП.

Ключові слова: постійне електричне поле, постійне магнітне поле, кристалічна структура, орторомбічна гратка, *ас*-провідність.

Вступ.

Розвиваючи напрям взаємовпливу компонентів нанокомпозитів (НК) на основі термореактопласту, оксидів металів і поліаніліну (ПАн), отверднених у сталих магнітному або електричному полях, на їхні структуру та властивості [1–4] було встановлено, що епоксидна матриця спонукає структурні зміни в оксидах Fe_2O_3 , CdO та PbO. Детальні дослідження показали, що часто початком цих змін є саме процеси, які супроводжують формування хімічної тривимірної сітки за наявності оксидів металів і ПАн [3–5]. Накладання постійних фізичних полів на суміш інтермономерів, що беруть участь у реакціях поліприєднання через процеси дипольної орієнтації (магнітне поле) або поляризаційні впливи (електричне поле), викликає зміни фізико-хімічних характеристик поліепоксиду: температури склування (T_c), температури податливості, термостійкості, термодеструкції, а також коефіцієнта послаблення рентгенівського випромінювання малих і середніх енергій [6–8].

ПАн – це полярний, жорстколанцюговий та спряжений полімер, що вводиться у склад нанокомпозитів (НК) і мезокомпозитів (МК) як струмопровідний агент і під впливом фізичних полів набуває пластифікувальних властивостей щодо епоксидного полімеру (ЕП) [5, 6].

Подальшим розвитком цих досліджень є створення мезокомпозитів [9] за участю $Cr_2O_3 + \Pi Ah$ з метою вивчення впливу постійних магнітного та електричного полів на структуру, *ac*-провідність, а також проведення порівняльного дослідження густини для ЕП, нано- і мезокомпозитів, наповнених Cr_2O_3 ; PbO та CdO. Це важливо для систематизації змін густини поліепоксидної матриці в індивідуальному стані та за умов її взаємодії в системах: ЕП \leftrightarrow MeO, ПАн \leftrightarrow ЕП \leftrightarrow MeO та ПАн \leftrightarrow ЕП \leftrightarrow (Me^IO + Me^{II}O). Актуальність досліджень подібних полімерних матеріалів визначається тим, що раніше вони практично не вивчалися, тим більше із залученням сталих фізичних полів до їх формування.

Експериментальна частина.

Зразки композитів формували на основі епоксидної смоли ЕД-20 (РФ) дигліцидилового етеру дифенілолпропану-А (ДГЕДФП-А) та отверджувача - триетилентетраміну (ТЕТА) фірми "Fluka" (США). Стехіометричне співвідношення становило 1 моль епоксидної смоли (ЕС) до 0,18 моль ТЕТА. Для наповнення ЕП використовували порошок оксидів металів CdO, PbO і Cr₂O₂ фірми «Merck Chemicals» (США). Гранулометричну оцінку оксидів металів проводили методом лазерної гранулометрії на приладі «Zetasizer HS 1000» фірми Malvern (UK). Встановлено, що середній розмір частинок CdO становить 190 нм; у розподілі PbO наявні дві фракції із середнім розміром 100 – 200 нм (47,1 %) і 400-600 нм (52,8 %); а для Cr₂O₃ - 216 нм (60,1 %) i 699 нм (39,9 %). Наповнювач ПАн синтезували за методикою, описаною в роботі [10]. Середній розмір частинок для ПАн, визначений сканувальною мікроскопією, становить 0,4-0,9 мкм.

Досліджували зразки складу ЕП; ЕП – 3 % Cr₂O₃; ЕП – 3 % CdO; ЕП – 3 % PbO, а також зразки складу $E\Pi - 3$ % (Me^IO + Me^{II}O), де Me^IO i Me^{II}O – суміші вказаних оксидів, взятих у рівних об'ємних частках. Концентрація оксидів металів або їх сумішей становила 3 % об., а наповнювача ПАн – 1 % об. Поверхню наповнювачів обробляли 1 %-вим розчином епоксидної смоли в ацетоні при перемішуванні на магнітній мішалці протягом 1 год, потім додавали певну кількість смоли, змішування тривало 1 год. Далі додавали стехіометричну щодо маси смоли кількість ТЕТА, перемішували 30 хв, вакуумували протягом 30 хв і виливали на тефлонові пластини [1, 5]. Зразки отвердівали за нормальних умов (н. у.) та під дією постійного магнітного поля (ПМП) за $H = 2 \cdot 10^5$ А/м або постійного електричного поля (ПЕП) за $E = 1.5 \cdot 10^4$ В/м і температури 293-297 К впродовж 24 год. Створені полімерні композиції піддавали температурній стабілізації за температури 333 ± 2 К протягом 24 год, після чого зразки вважали готовими для досліджень.

Криві ширококутового розсіювання рентгенівських

променів отримували в діапазоні кутів $2\theta = 2-60^{\circ}$ у режимі покрокового 0,2° сканування сцинтиляційного детектора з використанням дифрактометра ДРОН 2.0 і відфільтрованого Ni випромінювання мідного анода. Колімацію вихідного проміння формували щілини $(0,25 \cdot 0,25 \cdot 0,50) \cdot 10^{-3}$ м, приймальна щілина становила $1 \cdot 10^{-3}$ м. Отримані масиви даних розсіювання після видалення фону камерою нормували за товщиною зразка та коефіцієнтом послаблення рентгенівських променів [11]. Кутова розбіжність ($\Delta 2\theta^{\circ} \approx 0,017$) між експериментальними та розрахованими рефлексами за цією конфігурацією щілин в інтервалі кутів $2\theta = 18-60^{\circ}$ корегована програмою ХРоwder та узгоджена з кутовим положенням рефлексів d_{111}, d_{200} і d_{220} довідникових даних [12].

Міжплощинні відстані (*d*_{hkl}, Å) кристалічної гратки оксидів металів і композитів визначали з рівняння Вульфа-Брегга:

$$\lambda = 2d_{\mu\nu}\sin\theta, \tag{1}$$

де: λ – довжина хвилі характеристичного випромінювання Cu_{каl} (λ = 1,5406 Å); θ – Бреггівський кут відбивання рентгенівського проміння.

Розміри кристалітів визначали за формулою Шеррера:

$$L = \frac{k\lambda}{B \times \cos \vartheta},\tag{2}$$

де: L – довжина кристаліту (нм); k – константа, що залежна від форми кристаліту (k = 1); λ – довжина хвилі Си _{кл}; B – ширина рефлекса на половині його висоти.

Розрахунки проводили використовуючи програмне забезпечення XPowder.

Вимірювання густини проводили із застосуванням ваг типу WPS (Poland). Процесом визначення керувала спеціальна програма, розроблена фірмою RADWAG. Розрахунок густини проводили за формулою:

$$\rho = \frac{A}{A - B} \rho_0 \,, \tag{3}$$

де: ρ – густина зразка, кг/м⁻³; A – маса зразка у повітрі, кг; B – маса зразка у рідині, кг; ρ_0 – густина рідини, кг/м⁻³. Похибка визначення густини становить 0,001·10⁻³ кг/м³.

Провідність змінного струму визначали використовуючи вимірювач імпедансу Е7-14 (похибка вимірювання $\pm 0,1$ %) з напругою відгуку 2 В та 4061 А – Semiconductor/component test system (USA) 1V. Час виміру питомого опору становив 0,2 с на частоті струму в інтервалі 1кГц – 5мГц за $T \approx 293 \pm 2$ К. Зразки у вигляді дисків, діаметром $1 \cdot 10^{-3}$ м, розміщували між плоскими електродами, виготовленими із фтористої бронзи. Притиск електродів становив 0,1 МПа.

Результати дослідження та їх обговорення.

За отриманими результатами рентгенографічних, теплофізичних і термомеханічних досліджень нано- та

Зразки	Розрахункові значення густини МК розраховані за правилом сумішей (<i>о</i> ·10 ⁻³). кг/м ³	Експериментальні значення густини (р·10 ⁻³), кг/м ³				
ЕП н.у.		$1,162 \pm 0,001$				
ЕП – 3% Cr ₂ O ₃ н.у.	1,282	1,271				
ЕП – 3% CdO н.у.	1,371	1,363				
ЕП — 3% РЬО н.у.	1,407	1,389				
ЕП – 3% (CdO + PbO) н.у.	1,389	1,431				
$E\Pi - 3\%$ (CdO + Cr ₂ O ₃) н.у.	1,326	1,270				
$E\Pi - 3\%$ (PbO + Cr ₂ O ₃) H.y.	1,344	1,234				

Таблиця 1. Значення густини для композитів

мезокомпозитів [5, 7] зроблено висновок, що процеси хімічного зшивання термореактопласту впливають на формування кристалічної фази наповнювачів Fe₂O₂, CdO і PbO. Це проявляється у змінах розмірів кристалітів оксидів металів, появою нових рефлексів на рентгенівських дифрактограмах кривих нано- і мезокомпозитів, сформованих у сталих фізичних полях. Рентгеноструктурні дослідження зразків композитів показали зміну коефіцієнтів послаблення проникаючого рентгенівського випромінювання зразками НК і МК залежно від природи наповнювача та умов тверднення [8]. Але ці результати не давали прямої відповіді на питання, що відбувається з пакуванням полімерної матриці при її зшиванні в індивідуальному стані та при наповненні різними за природою оксидами металів, у тому числі за умов впливу сталого фізичного поля.

У табл. 1 наведено для композитів значення густини, визначені у результаті експериментальних досліджень і розраховані за правилом сумішей. Порівняння цих даних показує, що адитивні значення густини вищі за експериментальні, оскільки наповнювачі, введені у склад ЕП, збільшують вільний об'єм і відповідно зменшують щільність пакування і густину зразка МК. У таблиці зразки вказані в послідовності зростання густини оксиду металу. Слід відразу зазначити, що віднесення встановлених змін, у цьому разі густини, а далі інших властивостей композитів саме до впливу Ме, зумовлене тим, що в цих оксидах атом кисню розглядається як сталий фактор, і це допущення, як показують інші результати досліджень, виправдане. Це також стосується композитів складу (Ме^IO + Ме^{II}O). Таке розташування дає змогу бачити, що величина густини зразків ЕП –

3% МеО корелюється з такою оксидів металів, це стосується розрахованих і експериментально визначених значень ρ_i . Для зразків складу ЕП – 3% (Me^IO + Me^{II}O) це правило не працює для розрахованих значень густини. Для експериментально встановлених значень густ тини спостерігається інша тенденція, природа якої може визначатись, особливостями взаємодій металів з різними кислотно-основними властивостями з полімерною матрицею та власне одне з одним.

У табл. 2 наведено результати вимірювання густини ЕП і композитів на основі певного оксиду металу та ПАн за різних умов тверднення. Перше, що заслуговує на увагу в наведених результатах, це чутливість реакційно здатної суміші ДГЄДФП-А + ТЕТА до умов тверднення у фізичних полях, яка позначається на густині поліепоксиду ЕП і це узгоджується з результатами роботи [13]. Другою особливістю наведених результатів є збільшення густини (ρ_i , кг/м⁻³) всіх мезокомпозитів у порівнянні з густиною ЕП_к певної передісторії. На відміну від табл. 1 у табл. 2 результати зміни густини зразків щодо матричного полімеру ЕП подано через зміну відносної густини ($\Delta \rho_i$, кг/м³) мезокомпозитів:

$$\Delta \rho = \frac{\rho_2 - \rho_1}{\rho_1}, \qquad (4)$$

де: ρ_2 – густина МК; ρ_1 – густина ЕП.

Аналіз даних табл. 2 виявляє певні закономірності зміни $\Delta \rho_i$ композитів. У ряду композитів складу ЕП – 3% МеО підтверджується пряма залежність зростання $\Delta \rho_i$ від густини металу у складі оксиду (табл. 1, 2). Необхідно звернути увагу на зменшення $\Delta \rho_i$ для усіх зразків ЕП – 3% (MeO + ПАн) порівняно з ЕП – 3% MeO

Таблиця 2. Зміни густини ЕП і композитів ЕП-3% MeO, виражені через відносне зростання $\Delta \rho$, за різних умов тверднення

Зразок	Зміна густини (Др 10 ⁻³), кг/м ³							
	н.у.	ПМП	ПЕП					
ЕП	$1,162 \pm 0,001$	$1,164 \pm 0,001$	$1,168 \pm 0,001$					
$E\Pi - 3\% Cr_2O_3$	+ 0,094	+ 0,083	+0,082					
ЕП – 3% (Cr ₂ O ₃ + ПАн)	+ 0,080	+ 0,081	+ 0,082					
ЕП – 3% CdO	+ 0,173	+ 0,163	+ 0,168					
ЕП – 3% (CdO + ПАн)	+ 0,157	+ 0,140	+ 0,157					
ЕП – 3% PbO	+ 0,195	+ 0,184	+ 0,172					
ЕП – 3% (РЬО + ПАн)	+ 0,191	+ 0,174	+ 0,156					

3nazor	Зміна густини (Др 10 ⁻³), кг/м ³							
эразок	н.у.	ПМП	ΠΕΠ					
ЕП	$1,162 \pm 0,001$	$1,164 \pm 0,001$	$1,168 \pm 0,001$					
$E\Pi - 3\% (Cr_2O_3 + CdO)$	+0,093	+0,100	+0,080					
$E\Pi - 3\% ((Cr_2O_3 + CdO) - \Pi AH)$	+0,090	+0,089	+0,080					
$E\Pi - 3\% (PbO + Cr_2O_3)$	+0,140	+0,117	+0,107					
$E\Pi - 3\% ((PbO + Cr_2O_3) - ПАн)$	+0,062	+0,105	+0,094					
$E\Pi - 3\%$ (CdO + PbO)	+0,231	+0,282	+0,178					
ЕП – 3% ((CdO + PbO) – ПАн)	+0,140	+0,165	+0,106					

Таблиця 3. Зміни густини ЕП і композитів ЕП – 3% (Me^IO + Me^{II}O), виражені через відносне зростання $\Delta \rho$, за різних умов тверднення

незалежно від передісторії тверднення. На нашу думку, це пов'язано зі зростанням вільного об'єму композитів внаслідок розширення міжмолекулярних зв'язків між складовими ЕП \leftrightarrow MeO (I) і MeO \leftrightarrow ЕП \leftrightarrow ПАн (II). Тому актуальне порівняння змін $\Delta \rho_{\mu}$ в МК коли до складу вищевказаних взаємодіючих систем додаються нові, а саме: Me^IO \leftrightarrow EП \leftrightarrow Me^{II}O (III) та ПАн \leftrightarrow EП \leftrightarrow Me^IO \leftrightarrow Me^{II}O (IV). У табл. 3 наведено результати розрахунків $\Delta \rho_{i}$ зразків із сумішами оксидів металів, аналіз яких свідчить, що встановлена вище кореляція зростання $\Delta \rho$ композитів з густиною МеО на основі пар оксидів металів Me^IO + Me^{II}O не зберігається. На нашу думку, це зумовлено парними взаємодіями в системах III та IV. Залучення фізичних полів до процесів тверднення подібних реакційноздатних сумішей виявляє існування селективної чутливості композитів певного складу до взаємодії з певним фізичним полем (табл. 3). Системний аналіз змін величин $\Delta \rho_{\rm e}$ в цьому масиві засвідчує ефективність впливу ПМП на формування густини полімерної матриці із залученням парних взаємодій складових системи IV. Потрібно звернути увагу, що навіть у таких складних композитах роль ПАн як компатибілізатора складових зберігається. Поява ПАн у зразках завжди зумовлює зменшення $\Delta \rho$ незалежно від умов тверднення композиту. Цей результат дуже важливий, оскільки дає змогу прогнозовано змінювати густину композитів в інтервалі 1-20 %.

Встановлені зміни густини ЕП; ЕП – 3% Cr₂O₃ та ЕП – 3% (Cr₂O₃ + ПАн) потрібно зіставити зі змінами кристалічної фази, визначеними за допомогою рентгеноструктурного аналізу.

Проте для розуміння особливостей змін кристалічної структури та властивостей сполуки Cr₂O₃, що перебуває в просторі формування тривимірної хімічної сітки ЕП, потрібно брати до уваги, що вихідна кристалічна структура Cr₂O₃ – це гексагональна гратка з параметрами:

 $a = \dot{b} = 4,9607 \text{ Å}, c = 13,599 \text{ Å}$ $\alpha = \beta = 90^{\circ}, \gamma = 120^{\circ}; V = 289 \text{ Å}^{3}, Z = 6, \qquad (5)$ просторова група *R3c* [14].

За допомогою проведених розрахунків із залученням програми XPowder була встановлена можливість переходу від гексагональної до ромбоедричної кристалічної гратки, параметри якої: a = b = c = 5,362 Å,

α = 55,11°; β = γ = 90°; V = 126,45 Å³ (6) 3 використанням рекурентних співвідношень: $a_{hex} = 2a_{rh} \sin(a_{rh}/2); c_{hex} = 3a_{rh} \cos \gamma$, де sin γ = (2/3^{0,5})·sin ($a_{rh}/2$) [15].

Ці дані були використані для оцінки змін базової гексагональної системи під впливом процесів формування тривимірної сітки композитів і фізичних полів на кристалічний стан наповнювача Cr_2O_3 . Саме особливість структури кристалітів Cr_2O_3 зумовлює високу чутливість до силових полів. З літературних даних відомо, що при збільшенні зовнішнього тиску від 10⁻³ до 308 кБар величина *а* змінюється з 4,9607 до 4,779 Å, а *с* – з 13,599 до 13,422 Å для *α*-Cr₂O₃ [16, 17]. Також були встановлені зміни густини, температури плавлення та лінійного коефіцієнта розширення для одиничних кристалів Cr₂O₃ при дії зовнішніх факторів.

Тобто, є підстави для очікування змін параметрів кристалічної структури наповнювача Cr_2O_3 у складі мезокомпозитів ЕП – 3% Cr_2O_3 або ЕП – 3% $(Cr_2O_3 + \Pi Ah)$, сформованих за різних умов.

Рентгенівські дифрактограми наповнювача Cr_2O_3 та мезокомпозитів ЕП – 3% Cr_2O_3 подані на рис. 1. Перехід Cr_2O_3 від індивідуальної сполуки до стану наповнювача



Рис. 1. Рентгенівські дифрактограми зразків: порошок Cr2O3 (1) та ЕП – 3% Cr₂O₃ сформованих за н.у. (2), ПМП (3) і ПЕП (4)



Рис. 2. Рентгенівські дифрактограми зразків: порошок Cr2O3 (1) та ЕП – 3% (Cr₂O₃ + ПАн), сформованих за н.у. (2), ПМП (3) і ПЕП (4)

цих зразків МК не супроводжується значними змінами кутового положення та змінами інтенсивностей головних максимумів гексагональної сингонії. Такі зміни характерні для зразків ЕП – 3% ($Cr_2O_3 + ПАн$) (рис. 2). Для мезокомпозиту ЕП – 3% ($Cr_2O_3 + ПАн$) н.у. характерно погасання рефлексів d_{022} та d_{011} , а також при зміні умов формування МК змінюється інтенсивність рефлексів d_{014} , d_{111} і d_{110} . Наслідком вказаних трансформацій структури Cr_2O_3 є поліморфний перехід гексагональної сингонії в іншу кристалічну систему для зразка ЕП – 3% ($Cr_2O_3 + ПАн$) пеп (криві l, 3, 4).

У роботі [18] за результатами досліджень природи поліморфізму PbO у складі мезокомпозитів було показано, що сталі фізичні поля і ПАн підсилюють процеси конденсації та формування нової поліморфної модифікації фформи. Генеза виникнення фPbO «запускається» реакцією поліприєднання, що супроводжує формування хімічної сітки епоксидного полімеру. З метою визначення природи цього поліморфного переходу зразки ЕП – 3% (Cr₂O₃ + ПАн) н.у. і ЕП – 3%(Cr₂O₃ + ПАн) пеп були піддані рендомізації. Тобто зразки були подрібнені на шматочки, розміром не більше 0,5·10⁻³ м.

На рис. 2 наведено рентгенівські дифрактограми зразків ЕП – 3% ($Cr_2O_3 + ПАн$)н.у., ЕП – 3% ($Cr_2O_3 + ПАн$) пеп та аналогічних зразків, підданих рендомізації. Криві 2, 4 мають схожу структуру, тоді як криві 1 і 3 проявляють текстурні відмінності. Під впливом процесу реакції поліприєднання між інтермономерами (1моль ДГЕТФП + 0,18моля ТЕТА) за наявності ПАн формується фронт зшивання, рух якого спричиняє текстурування (орієнтацію) нанорозмірних кристалітів Cr_2O_3 . З аналізу змін інтенсивностей та кутового положення певних рефлексів видно, що наявність фізичних полів, у цьому разі ПЕП, поглиблює цей процес і спонукає до поліморфізму Cr_2O_3 (рис. 2, 3).

Рентгенівська дифрактограма зразка EII – 3% (Cr₂O₃



Рис. 3. Рентгенівські дифрактограми мезокомпозитів: ЕП – 3% ($Cr_2O_3 + \Pi AH$) (1, 3) та рендомізованих ЕП – 3% ($Cr_2O_3 + \Pi AH$) (2, 4), сформованих за ПЕП (1, 2) та н.у. (3, 4)

+ ПАн) пеп подібна до орторомбічної системи β -форми PbO [18, 19]. Залучення відповідних максимумів 2 θ : 28,4; 31,4; 37,2; 44, 4, значень індексів Мюллера *h k l* та виразу:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$$
(7)

дало змогу визначити наближені параметри орторомбічної гратки Cr_2O_3 у зразку $E\Pi - 3\% (Cr_2O_3 + \Pi AH)$ пеп: a = 5,5 Å; b = 4,8 Å; c = 5,9 Å. (8)

За допомогою програмного забезпечення WinPLOTER, XPowder було виконано індексування та встановлені параметри орторомбічної гратки нової поліморфної форми наповнювача Cr_2O_3 у ЕП – 3% $(Cr_2O_3 + \Pi Ah)$ пеп:

a = 5,58 Å; b = 4,82 Å; c = 5,98 Å; (9) $\alpha = \beta = \gamma = 90^{\circ}$; V = 160,84 Å³; Z = 4: групу симетрії прийнято Pmm 2.

У результаті отримано непогану узгодженість експериментальних і розрахованих значень міжплощинних відстаней. Про це свідчать результати програмного розрахунку експериментальних масивів (2θ - Int) (табл. 4). Параметри гратки були пораховані за 17 рефлексами, фактором відповідності Q(o, c) = 0,00108, і це засвідчує незначну похибку відхилення експериментальних значень $d_{bkl}(o)$ від розрахункових $d_{bkl}(c)$.

Поява нової кристалічної форми β -Cr₂O₃ є результатом трансформації вихідних кристалічних форм Cr₂O₃ під впливом вище зазначених чинників формування MK.

Тому було необхідно обчислити весь масив експериментальних даних (2θ - Int) для наповнювача Cr_2O_3 , мезокомпозитів $E\Pi - 3\% Cr_2O_3$ та $E\Pi - 3\% (Cr_2O_3 + \Pi A H)$ з метою якісного визначення наявності нової сингонії у складі вище вказаних кристалічних систем.

У табл. 5 наведено результати програмного

		< 1			× 2 3	· · · · ·	1 1	1
N⁰	do	$d_{ m c}$	h	k	l	Int(100	Q(o) - Q(c)	2θ
1	2,996	2,990	0	0	2	19,5	0,00043	29,90
2	2,5475	2,5408	0	1	2	5,5	0,00082	35,34
3	2,4150	2,4100	0	2	0	12,2	0,00072	37,30
4	1,8791	1,8764	0	2	2	9,3	0,00082	48,50
5	1,5547	1,5516	0	3	1	7,0	0,00161	59,50
6	1,8791	1,8772	1	0	3	9,3	0,00058	48,50
7	3,1401	3,1140	1	1	1	100	0,00171	28,60
8	1,7509	1,7492	1	1	3	10,1	0,00064	52,30
9	2,7946	2,7900	2	0	0	19,9	0,00042	34,00
10	2,5475	2,5284	2	0	1	5,5	0,00234	35,50
11	2,0387	2,0399	2	0	2	10,7	0,00029	44,40
12	2,4150	2,4147	2	1	0	12,2	0,00005	37,20
13	1,8791	1,8786	2	1	2	9,3	0,00016	48,40
14	1,8227	1,8238	2	2	0	8,3	0,00037	49,97
15	1,7509	1,7445	2	2	1	10,1	0,00241	52,41
16	1,5547	1,5570	2	2	2	7,0	0,00121	59,30
17	1,6626	1,6665	3	1	1	7,7	0,00161	55,06

Таблиця 4. Масив значень (2q – Int) для ЕП – 3% (Cr₂O₃ + ПАн) пеп для встановлення орторомбічної гратки

Ваговий стандарт відхилень – 0,00108.

обчислення наявності кристалічних систем. Орторомбічна кристалічна система наявна в усіх зразках, у тому числі, і у порошку Cr₂O₂. Про ступінь довершеності цієї кристалічної фази можна судити з кількості рефлексів N, залучених для її визначення, теоретичних і експериментальних значень фактора відповідності. За цими критеріями кристаліти гексагональної та орторомбічної систем довершені. Тоді, як кристаліти ромбоедричної системи, як певної частини гексагональної системи, більш дефектні, оскільки її описують 7 рефлексів та Q(o, c) = 0,00329. Характеристики довершеності кристалічних систем Cr₂O₃ під впливом тверднення ЕП в складі ЕП – 3% Cr₂O₃ істотно погіршуються (табл. 5). Фактор наявності поля при твердненні ЕП – 3% Сг.О. достатньо виражений. Це перш за все стосується граток гексагональної та ромбоедричної будови. Зростання дефектності частині кристалітів вихідних (ромбоедричної та гексагональної) систем є свідченням того, що процес формування тривимірної хімічної сітки має велике стискуюче зусилля, що передається елементам включення (нано- та мікрокристаліти Cr₂O₃).

Введений ПАн пластифікує ЕП, а також впливає на якість кристалітів гексагональної та ромбоедричної структури. Під впливом ПМП на зразки ЕП – 3% (Сг₂О₂ + ПАн) спостерігається орієнтаційне впорядкування в кристалітних системах за рахунок докристалізації областей дефектів у Cr₂O₂. Про це свідчать результати впливу ПЕП на довершеність кристалітів Cr₂O₂ у складі ЕП – 3% (Сг₂О₂ + ПАн). Під впливом ПЕП характеристики N, Q всіх кристалічних систем погіршуються (табл. 4). ПАн, як компатибілізатор пари ЕП \leftrightarrow Cr₂O₃, покращує взаємодію і відповідно впливає на поляризаційні процеси, що відбуваються з молекулами цих сполук під дією ПЕП у процесі тверднення. Припинення впливу ПЕП призведе до часткової релаксації поляризації молекул ЕП ↔ПАн ↔ Cr₂O₂, і відповідно до послаблення міжмолекулярних взаємодій компонентів. У результаті відбудеться часткове розмежування органічної від неорганічної фази, і саме це сприяє погіршенню характеристик N, Q. У складі наповнювача Cr₂O₂ наявні три розміри кристалітів (6, 10, 18 нм) і це узгоджується з вище зробленим висновком про наявність у вихідному оксиді



Рис. 4. Залежність зміни параметрів гексагональної гратки Cr_2O_3 від зовнішнього тиску: a_{hex} ; c_{hex} ; V/V_0

	Cr ₂ O ₃									
	Сингонія									
	Гексаго	нальна (α)	Ромбо	оедрична	Орторомбічна (β)					
Зразок	Число рефлексів, <i>N</i>	Фактор відповідності, Q (o, c)	Число рефлексів, <i>N</i>	Фактор відповідності, Q (o, c)	Число рефлексів, <i>N</i>	Φ актор відповідності, Q(o, c)				
Cr ₂ O ₃	20 0,00164		7	0,00329	21	0,00192				
ЕП – 3% Сг ₂ О ₃ н.у.	11	0,00225	5	0,00271	10	0,00222				
ЕП – 3% Cr ₂ O ₃ пмп	17	0,00186	3	0,00223	18	0,00210				
ЕП – 3% Cr ₂ O ₃ пеп	11	0,00152	5	0,00237	18	0,00177				
$E\Pi - 3\%$ (Cr ₂ O ₃ + ПАн) н.у.	14	0,00177	4	0,00346	17	0,00238				
ЕП – 3% (Cr ₂ O ₃ + ПАн) пмп	19	0,00201	11	0,00230	26	0,00150				
$E\Pi - 3\% (Cr_2O_3 + ПАн)$ пеп	8	0,00201	3	0,00330	19	0,00180				

Таблиця 5. Визначення кристалічних форм у порошку та МК, встановлених за розрахунками масивів (2*θ* - Int) і кристалографічних параметрів форм

металу різних кристалічних систем. Перехід Cr₂O₃до стану наповнювача термореактопласту призводить, як можна припустити зі зростання розмірів кристалітів і зменшення їх дисперсності, до їх часткової докристалізації під впливом формування хімічної сітки. Залучення ПМП/ПЕП до тверднення МК складу ЕП-3% Сг.О. сприяє утворенню двох домінантних розмірів кристалітів. Залучення ПАн сприяє гомогенізації розмірів кристалітів у діапазоні 10,2-13,2 нм. Цікавий розподіл кристалітів за розмірами у зразку ЕП – 3% (Сг₂О₃ + ПАн) пеп, який характеризує домінантний стан орторомбічної сингонії, і подібний до стану порошку Cr₂O₃ (рис. 3, крива 1). З табл. 6 видно, що розмір кристалітів у зразку близький до порошку Cr₂O₃. Подані в таблиці трансформації кристалітів Cr₂O₃ (руйнація та рекристалізація) у складі хімічної сітки, що формується (зразок $E\Pi - 3\% Cr_2O_2$), та дані про зміни параметрів гексагональної гратки з роботи [17, 20] дають змогу оцінити тиск, який накладається на кристаліти оксидів металів тривимірною сіткою, що змінюється від гелю до моноліту, величиною 25-85 кБар (рис. 4).

Зразки, що досліджуються, складаються з полімерної аморфної матриці, наповненої випадково розподіленими частинками (оксидами металів). Такі гетерогенні невпорядковані системи останнім десятиліттям привертають увагу дослідників як матеріали для електричних та електромагнітних перетворювачів, захисту від радіочастот рамкових елементів у мікроелектроніці та струмопровідних адгезивів. Тому вивчення характеристик провідності постійного (dc), або змінного (ac) струму визначальне для подібних конденсованих невпорядкованих матеріалів. Загалом величина провідності зростає з частотою для змінного струму, оскільки його провідність є сумою всіх ефектів дисипації включно з дійсною складовою омічної провідності, зумовленою міграцією носіїв струму також внаслідок частотних коливань діелектричних часток полімерної дисперсії [21, 22]. Дійсну частину $\mathbf{q}(\mathbf{\omega})$ можна вирахувати з виразу [23]:

$$\omega = \sigma_0 + A\omega, \tag{10}$$

де: σ – провідність, що не залежить від частоти струму; A – коефіцієнт; $\omega = 2\pi f$ – кутова частота; s – показник ступеня, який часто обирають рівним 0,8.

α

На рис. 5*а* наведені залежності *ac*-провідності композитів, що містять оксиди металів PbO, Cr_2O_3 та CdO в координатах log σ vs. log ω Провідність усіх зразків описується зростаючою лінійною функцією, яка вважається характерною для стрибкового механізму провідності [24]. На відміну від даних авторів [24], функція провідності не має плато *dc*-провідності. З рис. 5а видно, що ці оксиди металів проявляють інваріантність залежності log *ac*-провідності від умов тверднення,

Таблиця 6. Зміни кристалітів оксиду металу Cr2O3 у мезокомпозитах, сформованих за різних умов

Зразок	Розміри кристалітів оксидів Cr_2O_3 , нм за 2 θ °										
	13,6	20,8	24,0	26,6	31,0	33,4	36,0	41,0	45,2	50,0	54,0
Cr ₂ O ₃	6,0	5,8	7,2	10,4	10,0	10,2	10,0	7,9	12,3	18,8	10,0
ЕП – 3% Cr ₂ O ₃ н.у.	-	-	9,5	17,1	14,3	15,2	16,2	17,6	-	20,5	20,6
ЕП – 3% Cr ₂ O ₃ пмп	-	-	-	11,5	10,5	10,2	11,3	11,6	-	12,7	13,5
ЕП – 3% Cr ₂ O ₃ пеп	-	-	-	11,8	16,9	10,8	12,4	-	10,1	5,4	12,5
$E\Pi - 3\%$ (Cr ₂ O ₃ + ПАн) н.у.	-	-	-	12,7	11,7	10,2	12,2	11,6	-	12,1	13,2
ЕП – 3% (Cr ₂ O ₃ + ПАн) пмп	-	-	10,4	_	_	11,2	11,1	8,5	_	14,6	10,3
ЕП – 3% (Cr ₂ O ₃ + ПАн) пеп	-	-	-	4,6	5,7		14,6	-	11,6	9,5	6,5



Рис. 5а. Залежність ас-провідності композитів від частоти струму, сформованих за н.у. (1); ПМП (2) та ПЕП (3)



Рис. 5б. Залежність ас-провідності композитів від частоти струму, сформованих за: н.у (1); ПМП (2); ПЕП (3)



Рис. 5*в*. Залежність *ас*-провідності структурної частки (МК_і- ЕПн.у.) композитів, сформованих за н.у. (*1*); ПМП (*2*) та ПЕП (*3*)

незначну дисперсність провідності, характерну для МК на основі CdO та Cr₂O₃. Це, на нашу думку, пов'язано з впливом електронної конфігурації атомів Cd і Cr, які належать до групи d-металів, тоді як Pb не є перехідним металом. Іншим фактором впливу на вказані відмінності функцій ас-провідності МК цих оксидів металів є відмінність самих металів в оксидах за кислотно-основними властивостями [25]. Виходячи з цих особливостей оксидів металів були очікування відмінностей ас-провідності мезокомпозитів, утворених із сумішей оксидів металів, таких як (Cr₂O₂+CdO) та (Cr₂O₃ + PbO). Відмінності провідності зразків на рис. 5а, б не можна назвати дуже різкими, але вони цілком обгрунтовано дають змогу зробити такі висновки: по-перше, механізм провідності не змінився і подруге, порівняння провідності МК складу EП – 3% PbO, якому не притаманні будь-які її зміни з ЕП – 3% (Cr₂O₂ + РbO) або ЕП – 3% (Cr₂O₃ + CdO), показують, що провідність різна і це треба віднести на рахунок парних взаємодій (контактів) оксидів металів за умов стискання наповнювачів при формуванні тривимірної хімічної сітки ЕП з впливом інших зовнішніх чинників (див. вище).

Раніше було використано термін гетерогенні невпорядковані системи до цих МК, розуміючи при цьому, що їх гетерогенність складається з поліепоксидної матриці топологічної структури, диспергованих у неї частинок оксидів металів і міжфазних шарів, які виникають на межі органічної та неорганічної фаз. Слід додати гетерогенність, яка формується впливом зовнішніх фізичних полів, які діють не тільки на континуум молекул ЕП та їх полярних диполів, а й на міжфазні шари «матриця – оксид металу» та на самі оксиди, які є лігандами і активно взаємодіють з полем. Отже, маємо багаторівневу систему зв'язків елементів структури з різними ступенями свободи в МК. Зрозуміло, якщо з провідності МК екстрагувати (виокремити) провідність ЕП, то буде отримана її оціночна частка, яка може характеризувати ас-провідність, що припадає на оксиди металів і перехідні шари, утворені з залученням усіх раніше зазначених чинників.

На рис. 5*в* наведено результативні криві провідності вказаних множин { $\sigma_{ac,MKi}$ } – { $\sigma_{ac,EII}$ }, з яких видно, зразки мезокомпозиту ЕП – 3% Cr_2O_3 утворюють паралельні лінії залежності провідності, що, відповідно до [24], характерно для зразків, що відрізняються складом або температурними умовами приготування. У цьому разі провідність зразка, сформованого в постійному магнітному полі, менша у всьому діапазоні частот змінного струму в порівняні зі зразками за інших умов тверднення. Криві *ас*-провідності зразка ЕП – 3% (Cr_2O_3 + CdO) проявляють іншу залежність log σ vs. log ω а саме в низькочастотній частині спектра всі зразки характеризуються майже тотожною лінійною поведінкою, але в області log ω -4,6 стається перегин провідності всіх зразків, але найбільше виражено відхилення від закономірного ходу, притаманне зразку, сформованому за нормальних умов. На цьому етапі важко дати однозначну трактовку змін відхилення провідності вказаних мезокомпозитів, але зрозуміло, що маємо справу з гетерогенністю перехідних шарів, утворених взаємодією складових за наявності фізичних полів.

Висновки.

Отже, порівняння масивів густини $\{\rho_i\}$ встановлює, що адитивні значення є більшими за експериментальні і це закономірно, оскільки наповнювачі, що введені до складу епоксидного полімеру, збільшують вільний об'єм композитів і відповідно зменшують щільність пакування і густину зразків. Результати вимірювання густини епоксиполімеру та мезокомпозитів на основі певного оксиду металу та ПАн за різних умов отверднення вперше засвідчили чутливість реакційноздатної суміші ДГЕДФП-А + ТЕТА до умов отверднення у фізичних полях, що позначилось на густині поліепоксиду.

Зменшення $\Delta \rho_i$, для всіх зразків ЕП – 3% (MeO + ПАн) порівняно з ЕП-3%МеО незалежно від передісторії тверднення, на нашу думку, пов'язано зі зростанням вільного об'єму композиту внаслідок розширення міжмолекулярних зв'язків між складовими ЕП \leftrightarrow MeO (I) і MeO \leftrightarrow ЕП \leftrightarrow ПАн (II). Поява ПАн у зразках композитів завжди зумовлює зменшення $\Delta \rho_i$, незалежно від умов тверднення композиту, і цей результат дуже важливий, оскільки дає змогу прогнозовано змінювати густину мезокомпозиту в інтервалі 1–20 %.

Визначені параметри орторомбічної гратки нової кристалічної форми Cr2O3, сформованої у мезокомпозиті складу ЕП – 3% (Cr₂O₂ + ПАн) пеп: a = 5,58 Å; b =4,82 Å; c = 5,98 Å; $\alpha = \beta = \gamma = 90^{\circ}$; V = 160,84 Å³; Z = 4. Вплив ПАн на розміри кристалітів орторомбічної структури спостерігається, але як тенденція. Порівняння впливу полів на тверднення МК сімейства II вказує на ефективність орієнтаційного впорядкування в кристалітних системах усіх типів під впливом ПМП за рахунок рекристалізації областей дефектів у кристалічній складовій Cr₂O₃. Наповнення термореактопласту порошком Cr₂O₃ приводить до зростання розмірів кристалітів і зменшення їх дисперсності за рахунок часткової докристалізації кристалітів під впливом формування хімічної сітки (10 і 20 нм). Ця трансформація кристалітів Cr₂O₂ (руйнація і рекристалізація) у складі хімічної сітки та зміна параметрів гексагональної гратки під зовнішним тиском дають змогу оцінити внутрішній тиск величиною 25-85 кБар, що накладається на кристаліти оксидів металів тривимірною сіткою при її зміні від гелю до моноліту.

Залежності *ас*-провідності МК на основі оксидів PbO, Cr_2O_3 та CdO в координатах log σ vs. log ω описується зростаючою лінійною функцією, яка вважається характерною для стрибкового механізму провідності. МК на основі PbO проявляють інваріантність залежності log *ac*-провідності від умов тверднення, тоді як незначна дисперсність провідності від умов та складу характерна для МК на основі CdO та Cr₂O₃.

Автори роботи висловлюють вдячність співробітникам Центру Колективного користування науковими приладами для теплофізичних досліджень та

Література

1. *Віленський В.О., Демченко В.Л. //* Полімерн. журн. – 2008. – **30**, № 2. – С. 133 – 140.

2. *Віленський В.О., Демченко В.Л. //* Наукові вісті. – 2009. – №1. – С.227 – 232.

3. *Віленський В.О., Демченко В.Л.* // Журн. фіз. досліджень. – 2010. – **14**, № 1. – С. 1401.

4. Віленський В.О., Бардадим Ю. В., Юрженко М.В., Загорний М.М. // Полімер.журн. – 2012, – **34**, №4. – С. 382–386.

5. Бардадим Ю.В., Віленський В.О., Гомза Ю.П., Керча Ю.Ю. // Доп. НАН України. – 2014. – № 1. – С. 63 – 71. 6. Віленський В.О., Керча Ю.Ю., Гончаренко Л.А., Демченко В.Л. // Доп. НАН України. – 2012. – № 4. – С. 128–137.

7. Виленский В.А. Постоянные магнитные и электрические поля как факторы влияния на фазовые процессы в гетерогенных полимерных системах / Фазовые процессы в гетерогенных полимерных системах. – Киев: Наук. думка, 2012. – 157. – 186 с.

8. Пат. 56201 Україна, МКВ⁷ Полімерна композиція для захисту від рентгенівського випромінювання / Віленський В.О., Гончаренко Л.А., Керча Ю.Ю., Віленська Л.М. – Опубл. 2003. – Бюл.2.

9. Бардадим Ю.В., Віленський В.О., Бойко В.В., Дмитрієва Т.В., Бортницький В.І. // Полімер. журн. – 2014. – **34**. № 2. – С. 146 – 153.

10. Пат. 61–266435 Япония, МКИ⁵ С 08 G 73/00, Н 01 L 29/ 28. Способ получения тонких пленек токопроводящих органических полимеров / Тамура Сёхэй. – Опубл. 26.11.86.

11. Липатов Ю.С., Шилов В.В., Гомза Ю.П.

аналізу за доброзичливе сприяння у дослідженні та обговоренні результатів цієї роботи.

А також Д. Мартіну, Д. Родригес-Карвахаль за отримання дозволу на використання програмного забезпечення XPowder i WinPLOTER.

Рентгенографические методы изучения полимерных систем. – Киев: Наук. думка, 1982. – 296 с.

12. *Миркин Л.И*. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. – М.: Гос. изд-во физ.-мат. наук, 1961. – 863 с.

13. *Віленський В.О. //* Доп. НАН України. – 1996. – № 12. – С. 142 – 147.

14. Newnham R.E., Haan Y.M. // Zeitschrift fur Kristallgraphie. – 1962. – 117. – P. 235 – 237.

15. *Tilley R.J.* Crystals and Crystal Structures. – John Wiley and Sons, 2006. – 360 p.

16. *Lewis G.K., Drickamer H.G. //* JZZiet. Kristallogr. – 1967. – 125. – PP. 377 – 403.

17. *Finger L.W., Hazen R.M.* // J. Appl. Phys. – 1980. – 51. – PP. 5362 – 5367.

18. Віленський В.О., Бардадим Ю.В., Гомза Ю.П., Керча Ю.Ю. // Доп. НАН України. – 2014. – **10**. – С. 69–75. 19. Kay M.I. // Acta Cryst.– 1961.– **14**. – Р. 80.

20. *Roldunghin V.I., Vysotskii V.V. //* Progress in Organic Coatings. – 2000. – **39**. – P. 81 – 100.

21. *Dyre J.C., Schruder T.B* // Reviews of Modern Physics. -2000. - **72**. - P. 873 - 892.

22. *Hippel A.R.* Dielectrics and Waves. – Boston: Artech, 1995. – 300 p.

23. *Kremer F., Schonhals* A. Broadband dielectric spectroscopy. – Berlin: Springer, 2003. – 729p.

24. Schroder T. B., Dyre Jeppe C. // Physical Review Letters. – 2008. – 4. – p. 101.

25. Cotton F.A., Wilkinson G. Advanced Inorganic Chemistry. – New York: Wiley Interscience, 1980. – 1401 p.

Надійшла до редакції 12 лютого 2015 р.

Композиты на основе полиэпоксида, оксидов металлов и полианилина, отвержденные в постоянных физических полях: структура, плотность и *ас*-проводимость

В.А. Виленский¹, Ю.В. Бардадым¹, Ю.П. Гомза¹, Ю.Ю. Керча¹, А.П. Позний², М.М. Загорый²

¹Інститут химии высокомолекулярных соединений НАН Украины 48, Харьковское шоссе, Киев, 02160, Украина ²Институт проблем материаловедения им. И.М. Францевича НАН Украины

3, ул. Кржижановского, Киев, 03142, Украина

Проведено исследование плотности мезокомпозитов состава ЭП ; ЭП – 3% МеО и ЭП – 3% (Me^IO + Me^{II}O) в зависимости от условий отверждения. Селективное влияние ПМП/ПЭП на величину $\Delta \rho_{_{MK}}$, определяется различием взаимодействий систем ЭП \leftrightarrow MeO и MeO \leftrightarrow ЭП \leftrightarrow ПАн с физическими полями. Установлена корреляция плотности МК с плотностью металла наполнителя Ме, Анализ изменений величины $\Delta \rho$, в масиве образцов МК показывает эффективность влияния ПМП на формирование плотности полимерной матрицы. С использованием программных продуктов Xpowder и WinPLOTER выполнено индексирование орторомбической ячейки Cr2O3. Методом проби ошибок определены параметры новой кристаллической фазы $Cr_{,O_{,:}}$ a = 5,58 Å; b = 4,82 Å; c = 5,98 Å; $\alpha = \beta = \gamma = 90^{\circ}$; V = 160,84 Å³; Z = 4, сформированной в мезокомпозите состава ЭП – 3% (Cr₂O₃ + ПАн) _{ПЭП}. Использованием формулы Шеррера с k = 1 посчитаны размеры кристаллитов порошка Cr,O,, а также как наполнителя МК разных составов и условий отверждения. Установлено что в составе порошка Cr,O, присутствуют кристаллиты трех размеров. При введении Cr,O, в состав термореактопласта происходит увеличение размеров его кристаллитов, уменьшение их дисперсности и частичная рекристаллизация. Привлечение ПМП/ПЭП к отверждению МК состава ЭП – 3% Cr,O₃способствует образованию двух доминантных размеров кристаллитов 10,2 – 13,2 нм. Исследована ас-проводимость МК в зависимости от ютока. Для всех МК характерно резкое возрастание проводимости на \sim 3 порядка в диапазоне частот $10^2 - 10^5$ Гц и поступательное насыщение σ_{ac} в высокочастной области. Это подтверждает, что первая часть проводимости связана с проявлением прыжкового механизма переноса электронов в диэлектрической матрице, что присуще упорядоченным и неупорядоченным системам. По результатам исследования сделан вывод о смене механизма переноса носителей тока с прыжкового на зонный в МК состава ЭП – 3% (Cr₂O₃ + ПАн), отвержденного в ПМП.

Ключевые слова: постоянное электрическое поле, постоянное магнитное поле, кристаллическая структура, орторомбическая ячейка, *ас*-проводимость.

Composites on the base of epoxy polymer metal oxides and polyaniline, cured in constant physical fields: structure, density and ac-coductivity

V.O. Vilensky¹, Y.V. Bardadym¹, Y.P. Gomza¹, Y.Y. Kercha¹, A.P. Pozniy², M.M.Zagorny²

¹Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine
48, Kharkivske shose, Kyiv, 02160, Ukraine
² Institute Problem of Material Science named I. M. Francevich NAS of Ukraine
3, Krjijanovsky str., Kyiv, 03142, Ukraine

The mesocomposites density of content $E\Pi - 3\%$ MeO, $E\Pi - 3\%$ MeO and $E\Pi - 3\%$ (Me^IO + Me^{II}O) in dependence of conditions creation had been carried out. Selective influence of constant magnetic fields (CMF) or constant electrical fields (CEF) upon D_{MC} determined by difference in interaction between systems EP « MeO and MeO EP « PAn and physical fields was established. Correlation .between density MC and metal filer Me, also was established. Analysis of $\Delta \rho$ changes in array of specimens MC had shown the effective using of CMF upon forming polymer matrix density. Use of software products XPowder and WinPLOTER fulfilled autoindexing of orthorhombic cell of Cr.O, and trial-and-error procedure was defined parameters of new crystal structure of $Cr_{2}O_{3}$: a = 5,58 Å; b =4,82 Å; c = 5,98 Å; $a = b = g = 90^{\circ}$; V = 160,84 Å³, Z = 4, which formed in mesocomposites by constitution EP - 3%(Cr2O3 + PAn) cef. Using of Scherrer' expression with k=1 were calculated dimensions of crystallites for powder Cr,O, and as filler of MC for different constitution and conditions of cured. Was established, in powder content are present crystallites of three dimensions. Introduction of Cr,O, into thermoset lead to grow of it dimensions, decrease theirs dispersion and partial recrystallization. Involving of CMF/CEF to cured of MC by constitution EP - 3% Cr,O₃ promote formation of dominant dimension of crystallite: 10,2 – 13,2 nm. Ac-conductivity of MC in dependence of w alternating current had studied. For all MC are typical sharp increase of conductivity up 3 degree in frequency range $10^2 - 10^5 Hz$ and steadily satiation of $\sigma_{\rm r}$ in high frequency range. These confirm that first part is connecting with manifestation of hopping electron conductivity in dielectric matrix what inherent to ordered and disordered systems. On the results of studies make conclusion about changing of mechanisms' charge transfer from hopping to zonal.

Key words: constant magnetic fields, constant electric fields, crystalline structure, orthorhombic cell, ac-conductivity.