

## ПЕРЕДМОВА

Сучасна промисловість України ставить комплекс нових вимог до захисту технологічного обладнання від впливу агресивних середовищ, змінних температур та динамічних навантажень. Перспективним є застосування полімеркомпозитів, що можуть використовуватись у вигляді покриттів. Це дозволяє суттєво поліпшити фізико-механічні, теплофізичні, антикорозійні та інші експлуатаційні характеристики деталей машин та механізмів під впливом статичних і динамічних навантажень. Актуальним є використання полімерних композитних матеріалів на основі епоксидних зв'язувачів, дисперсних і волокнистих наповнювачів. Такі матеріали відзначаються доброю технологічністю при нанесенні на деталі зі складним профілем поверхні та підвищеними експлуатаційними характеристиками при вказаних умовах роботи. Розроблення нових матеріалів з поліпшеними властивостями не можливе без наукових досліджень їх експлуатаційних характеристик. На жаль, не достатньо уваги приділено дослідженню впливу міжфазових явищ при структуроутворенні композитів на їхні властивості, особливо при науково-обґрунтованому введенні наповнювачів. Фізичні і хімічні процеси при формуванні матеріалів на межі поділу фаз охоплюють увесь комплекс реакцій взаємодії макромолекул олігомера з активними центрами на поверхні наповнювача. Це зумовлює формування на межі поділу фаз матеріалу полімера у стані зовнішніх поверхневих шарів, ступінь зшивання та об'єм котрих у зв'язувачі залежать від рухливості ланцюгів макромолекул і надмолекулярних утворень. Кінетика формування поверхневих шарів регулюється природою інгредієнтів і технологічними режимами формування композитів.

У цьому плані перспективним є використання зв'язувачів на основі пластифікованих епоксидних олігомерів, які відзначаються поліпшеними реологічними властивостями і підвищеними показниками фізико-механічних та теплофізичних характеристик. Введення у такий зв'язувач одночасно во-

локнистого і дисперсного наповнювачів створює умови для формування зовнішніх поверхневих шарів на межі поділу фаз з гетерогенною структурою. Внаслідок цього змінюється швидкість перебігу як процесів структуроутворення, так і процесів релаксації. Активувати процеси міжфазової взаємодії при зшиванні матеріалів можна фізичним модифікуванням дисперсних наповнювачів інгредієнтами зв'язувача, у тому числі і пластифікаторами, а волокон замаслювачами. Водночас цікавими, з наукової і практичної точки зору, є методи модифікування олігомерних композицій на попередній стадії формування матеріалів (до введення твердника) зовнішніми енергетичними полями, у тому числі і ультрафіолетовим опроміненням. Сьогодні не достатньо уваги приділено розробленню методів створення епоксикомпозитів при модифікуванні ультрафіолетом для захисних багат шарових покриттів, що містять волокна і дисперсні частки. Тому актуальним завданням сучасного матеріалознавства є дослідження впливу модифікування композицій та їх інгредієнтів на процеси структуроутворення, що, у свою чергу, дозволить направлено регулювати властивості епоксидних композитних матеріалів.

## ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ, ОДИНИЦЬ, СКОРОЧЕНЬ І ТЕРМІНІВ

КМ – композитний матеріал

КП – композитне покриття

УФО – ультрафіолетове опромінення

ЕД-20 – епоксидний діановий олігомер марки ЕД-20

ПЕПА – поліетиленполіамін

КШ – коричневий шлам

$\rho$  – густина,  $\text{кг/м}^3$

E – модуль пружності, ГПа

G – модуль зсуву, МПа

$\text{tg } \delta$  – тангенс кута механічних втрат

$\sigma_p$  – руйнівне напруження при згинанні, МПа

$\sigma_3$  – залишкові напруження, МПа

$\sigma_a$  – адгезійна міцність, МПа

a – ударна в'язкість,  $\text{кДж/м}^2$

$\alpha$  – термічний коефіцієнт лінійного розширення,  $\text{K}^{-1}$

T – теплостійкість, К

$\varepsilon$  – відносна деформація, %

$\Delta l$  – абсолютне значення прогину зразка, м

$V_n$  – швидкість повзучості, %/год

$E_n$  – модуль повзучості

$J_n$  – здатність до повзучості

R – показник відновлення після повзучості, %

## РОЗДІЛ 1

### Особливості міжфазової взаємодії при структуруванні композитних матеріалів

Висока хімічна стійкість до впливу агресивних середовищ, добрі діелектричні властивості, підвищена зносостійкість зумовлюють широке застосування епоксидних композитів у вигляді покриттів для захисту металів і їх сплавів від корозії та спрацювання [1-3]. Сьогодні композити з епоксидною матрицею ефективно використовують для захисту технологічного устаткування від корозії та з метою поліпшення фізико-механічних і теплофізичних властивостей деталей машин у багатьох галузях промисловості. Однак, експлуатація технологічного устаткування при жорстких умовах, зокрема – робота механізмів під впливом агресивних середовищ, при знакозмінних навантаженнях і перепадах температур, зумовлює підвищення вимог до експлуатаційних характеристик епоксидних композитних матеріалів (КМ). Тому створення нових композитів з поліпшеним комплексом експлуатаційних характеристик є одним з основних завдань сучасного матеріалознавства [4-9].

На експлуатаційні характеристики полімеркомпозитних матеріалів впливають такі параметри [10-15]:

- рухливість молекулярних ланцюгів, сегментів, радикалів, що забезпечує формування кінетичних параметрів системи, конформаційний набір і надмолекулярну організацію макромолекул;
- механізм взаємодії макромолекул зв'язувача та активних центрів на поверхні наповнювачів, керувати яким можливо введенням дисперсних часток різної активності відносно епоксидного олігомера (хімічної, магнітної, фізичної);
- температурно-часові режими формування композиту, які зумовлюють утворення матеріалу у стані зовнішніх поверхневих шарів (ЗПШ), що, у свою чергу, підвищує ступінь зшивання матриці.

При розробленні систем з регульованими властивостями, у тому числі і адгезійними, необхідно раціонально поєднувати властивості матриці, інгредієнтів систем та технологічні режими формування епоксикомпозитних матеріалів. Отже, процес структуроутворення КМ охоплює увесь комплекс фізико-хімічних процесів взаємодії макромолекул олігомера з активними центрами на поверхні наповнювача. Це зумовлює формування на межі поділу фаз третьої фази – матеріалу полімера у стані ЗПШ. Ступінь зшивання шарів і їхній об'єм у полімері залежать від рухливості ланцюгів макромолекул і надмолекулярних утворень, яку можна регулювати, змінюючи природу і дисперсність наповнювача, модифікуючи частки або застосовуючи термічне оброблення як композицій, так і окремих інгредієнтів [16-18].

Одним зі способів поліпшення фізико-механічних властивостей епоксидних композитних покриттів (КП) є введення у зв'язувач різних за хімічною природою дисперсних і волокнистих наповнювачів. Адгезійна і когезійна міцність КП, суттєво залежать від хімічної активності поверхні наповнювача. Зміна конформаційного набору макромолекул у ЗПШ матриці навколо часток наповнювача залежить від багатьох факторів: активності поверхні наповнювача, реологічних властивостей зв'язувача, температурно-часових режимів формування КМ [19, 20]. Однак, при нормальних умовах зшивання для рівномірного диспергування наповнювача у матриці та належного змочування часток рідкою фазою олігомера необхідна висока сумісність компонентів зв'язувача. У такому випадку активуються фізико-хімічні процеси на межі поділу фаз “олігомер – наповнювач”, “олігомер – основа”. Крім того, фізична взаємодія між інгредієнтами на початкових етапах формування КМ ускладнює агрегацію часток наповнювача і не забезпечує достатніх умов формування у матриці ЗПШ значної густини та протяжності, що впливає на адгезійні та когезійні властивості захисних покриттів.

Наповнення композитів з метою підвищення експлуатаційних характеристик матеріалів при відносній простоті реалізації є далеким від універсальності і обмежується

вибором наповнювачів, які відзначаються активністю до олігомерного зв'язувача [21-23]. Можливості епоксидних композитів при подальших дослідженнях дозволять суттєво розширити області їх застосування і створити нові методи регулювання їхньої структури та властивостей. Найбільш важливими є питання впливу температури і тривалості полімеризації на ступінь зшивання матриці у ЗПШ та адгезійні властивості систем до металевої основи. Однак, такі важливі моменти, як властивості КП, фізико-хімічна взаємодія часток наповнювача з макромолекулами олігомера, способи та інтенсивність теплового впливу залишаються нині ще не достатньо вивченими, відсутній єдиний науково-обґрунтований підхід до оцінки різних методів їх отримання. Виходячи з цього, створення нових матеріалів на основі епоксидних систем потребує глибокого вивчення механізму їх формування в умовах впливу різних зовнішніх факторів, врахування комплексу фізико-механічних явищ, які визначають процеси міжфазової взаємодії, а також конструкторсько-технологічне забезпечення процесів формування. У зв'язку зі складністю аналізу перебігу процесів структуроутворення у матеріалах необхідно враховувати вплив на швидкість процесів зшивання інерційних, електростатичних, магнітних, йонних сил взаємодії [20].

До теперішнього часу відомо ряд традиційних методів регулювання експлуатаційних характеристик полімерних композитів. Це зокрема: прогнозована зміна температури і часу полімеризації, тиску та вологості навколишнього середовища, співвідношення між компонентами у гетерогенних системах, врахування активності наповнювачів відносно олігомерного зв'язувача [24, 25]. Перспективними, з наукової і практичної точки зору, є способи модифікування як компонентів гетерогенних систем, так і композицій в цілому енергетичними полями: радіаційним, магнітним, електростатичним, вібраційним і ультрафіолетовим опроміненням. Це дозволяє додатково поліпшити фізико-механічні властивості епоксикомпозитних матеріалів, внаслідок активації міжфазової взаємодії і регулювання структурних процесів на межі поділу фаз при формуванні композитів.

## 1.1. Вплив інгредієнтів на особливості формування композитів

Досліджено механізм впливу наповнювачів на експлуатаційні характеристики композитів і захисних покриттів на їх основі. Відомо, що наповнювач при введенні у зв'язувач змінює його структуру у ЗПШ [26, 27]. Водночас процеси, що відбуваються на межі поділу фаз “олігомер – наповнювач” можуть суттєво впливати на властивості гетерогенних композитних систем. Дослідження перебігу таких процесів при структуроутворенні матеріалів дозволить створювати КМ з регульованими і наперед заданими властивостями.

Характер взаємодії наповнювачів з макромолекулами зв'язувача визначається, в основному, хімічною активністю наповнювачів і структурою їх поверхні. Властивості поверхні часток чи волокон залежать не тільки від природи і фазової структури наповнювачів, але й від способу їх отримання та методів оброблення поверхні. Для поліпшення міжфазової взаємодії широко використовують такі фізичні та хімічні методи: адсорбційне та хемосорбційне модифікування за допомогою поверхнево активних речовин (ПАР); оброблення окиснювачами або відновниками, прищеплення до поверхні молекул або функціональних груп, імплантація нейтральних атомів або йонів, дія високоенергетичних випромінювань (електромагнітних, електронних, нейтронних), електромагнітних полів і електричних розрядів [28-32]. Важливе значення мають також питома площа поверхні наповнювачів, їх дефектність та шорсткість. Як дисперсні наповнювачі широко використовують мінеральні порошки оксидів, солей, у тому числі силікати і алюмосилікати; штучні порошки (графіт, колоїдний оксид кремнію, скляні, вуглецеві, органічні (полімерні) порошки та мікросфери, у тому числі порожнисті; голчасті монокристали (вуса) [19]. Поєднання дисперсних наповнювачів з іншими інгредієнтами композиції здійснюють при гідродинамічному суміщенні.

Основними характеристиками дисперсних наповнювачів є форма, розміри і розподіл за розмірами часток. За формою частки розподіляють на:

- ізометричні або блокові, які є близькими до сферичної або кубічної форми;
- анізометричні волокнисті або голкові, які є близькими до циліндричної або призматичної форми;
- анізометричні пластинчасті або лускові, які є близькими до форми диска або плоского паралелепіпеда.

Розміри блокових часток оцінюють середнім або ефективним значенням, наприклад діаметром еквівалентної сфери, об'єм якої дорівнює об'єму частки. Анізометричні частки характеризуються найбільшими і найменшими розмірами, відношення яких називають ступенем асиметрії або характеристичним відношенням. Розміри часток дисперсних наповнювачів зазвичай змінюються від 10нм до 0,1мм з питомою поверхнею від 0,3 до 300м<sup>2</sup>/г [33].

За впливом на властивості матеріалів дисперсні наповнювачі ділять на активні та інертні. Суттєве поліпшення фізико-механічних властивостей КМ досягають введенням у зв'язувач нано- і мікродисперсних часток, які відзначаються високою поверхневою активністю. До такої групи наповнювачів належать частки газової сажі, технічного графіту та різні марки аеросилів [34]. Підвищення показників зносостійкості КМ забезпечують введенням наповнювачів з високим характеристичним відношенням. Це зокрема, дисперсні волокна і лускоподібні наповнювачі. Для підвищення тепло- і електропровідності полімерних матеріалів використовують металічні порошки, дисперсні волокна і графіт. Для надання композитам магнітних властивостей у зв'язувач вводять феромагнітні частки.

Проведений нами аналіз літературних даних стосовно обґрунтування можливих механізмів взаємодії на межі поділу фаз “олігомер – наповнювач” дозволив виділити чотири основних гіпотези про вплив поверхні дисперсних часток на геометричні параметри і структурні характеристики ЗПШ навколо наповнювача у матриці [2, 4, 19, 20, 24, 35-39].

1. Хімічна гіпотеза. Ґрунтується на уявленнях про взаємодію макромолекул олігомера з активними центрами на поверхні наповнювача, внаслідок чого на межі поділу фаз формуються фізичні і хімічні зв'язки. Авторами показано, що



на початковому етапі фізико-хімічної взаємодії відбувається адсорбція макромолекул на поверхні часток [24]. При аналізі кінетичних і термодинамічних параметрів адсорбції необхідно враховувати конкуренцію при взаємодії макромолекул суміші олігомерів, у тому числі і пластифікаторів, з активними центрами на поверхні наповнювача. Перебіг таких процесів безпосередньо залежить від енергії активації взаємодії системи “олігомер – наповнювач”. Причому швидкість процесів взаємодії обмежена у часі внаслідок втрати рухливості сегментів макромолекул зв'язувача при його зшиванні. Це приводить до зміни геометричних параметрів (товщини і об'єму) та структурних характеристик (густини і ступеня зшивання) ЗПШ навколо наповнювача.

2. Фізико-хімічна гіпотеза. Згідно цієї гіпотези зміна структури ЗПШ може відбуватися внаслідок стеричних ефектів, які обмежують рухливість бокових груп, сегментів і ланцюгів макромолекул під впливом твердої поверхні часток наповнювача. Це приводить до обмеження конформаційного набору макромолекул і, як наслідок, до зміни властивостей адсорбційного шару, порівняно з властивостями ЗПШ у об'ємі зв'язувача, які віддалені від поверхні наповнювача.

3. Деформаційна гіпотеза. Ґрунтується на уявленнях про те, що поверхневі шари навколо часток є деформованими або “розтягнутими” [37]. Це зумовлено тим, що формування поверхневих шарів навколо часток відбувається у момент, коли олігомер перебуває у в'язко-текучому стані і його макромолекули можуть приймати різноманітні конформації. При зшиванні матриці відбувається усадка полімера, виникають залишкові напруження, які призводять до мікроруйнування фізичних зв'язків, внаслідок чого, залежно від природи наповнювача, можуть формуватися деформовані ЗПШ зі структурою, що містить дефекти. Зауважимо, що безпосередньо на поверхні дисперсних часток формуються адсорбційні шари з товщиною  $h=30\text{...}300\text{\AA}$ , а на більшій віддалі ( $h=50\text{...}80\text{мкм}$ ) – ЗПШ, які є результатом виникнення залишкових напружень при структуроутворенні КМ. Такі ЗПШ, залежно від дисперсності, вмісту і природи наповнювачів, можуть бути гетерогенними. Слід зазначити, що ступінь

зшивання і товщина областей у таких шарах залежить і від температурно-часових умов тверднення композитів, або впливу інших факторів (енергетичних полів, випромінювання, попереднього хімічного чи фізичного модифікування дисперсних часток).

4. Теплофізична гіпотеза. Відомо, що процес полімеризації характеризується, в основному, екзотермічними ефектами при незначній теплопровідності полімера [38, 39]. Тому при формуванні КМ виникають градієнти температур, котрі призводять до формування структури ЗПШ з дефектами. Водночас у матеріалах, сформованих у вигляді тонкого шару покриття, такі ефекти нівелюються і процес полімеризації є близьким до ізотермічного. Тому структура полімера у об'ємі і у поверхневих шарах, а, отже, і їх властивості, суттєво відрізняються.

Очевидно, що зміна структури і властивостей ЗПШ може відбуватися внаслідок як сумісного впливу усіх перерахованих вище механізмів міжфазової взаємодії, так і в результаті домінуючого впливу одного з них. Для об'єктивного оцінювання впливу зовнішніх критеріїв на процеси структуроутворення необхідно комплексно використовувати методи дослідження геометричних параметрів і структурних характеристик ЗПШ, які б дозволяли оцінювати вклад кожного з перерахованих вище механізмів взаємодії на межі поділу фаз “олігомер – наповнювач” при зшиванні композитів. Крім того, важливим є розроблення нових методів, які б дозволили встановити вплив властивостей і об'єму ЗПШ на експлуатаційні характеристики КМ та захисних покриттів на їх основі.

Водночас авторами показано, що для поліпшення корозійної тривкості і зносостійкості технологічного устаткування, яке експлуатується в умовах впливу агресивних середовищ і під дією гідроабразиву, доцільно використовувати армовані неперервними волокнами або тканинами КМ (рис. 1.1) [40, 41].

При формуванні армованих КМ з поліпшеними властивостями необхідно враховувати, з одного боку, властивості зв'язувача і волокон, а з іншого боку, їх термодинамічну сумісність. Важливе значення у даному

аспекті має товщина волокон і активність їхньої поверхні. У свою чергу активність поверхні залежить від способу отримання волокон та від природи замаслювачів, які можуть як активувати міжфазову взаємодію при структуроутворенні матеріалів, так і навпаки – зменшувати швидкість перебігу фізико-хімічних процесів. Нижче наведено основні характеристики і властивості найпоширеніших на сьогодні безперервних волокон: вуглецевих, арамідних, борних, базальтових і скляних.



Рис. 1.1. Загальний вигляд неперервних волокон.

Для виробництва вуглецевих волокон використовують два основні типи сировини: віскозні або поліакрилнітрильні (ПАН) волокна, а також нафтові і кам'яновугільні пеки. Найчастіше при формуванні КМ використовують високомодульні вуглецеві волокна на основі ПАН волокон. Близько 80% вуглепластичних матеріалів у світі армується саме ПАН волокнами. Лідером у області їх розроблення і виробництва вважається Японія (табл. 1.1).

Вуглецеві волокна умовно можна класифікувати на дві групи: високомодульні (модуль пружності  $E=300\dots700$  ГПа) і високоміцні ( $E=2,5\dots4,0$  ГПа) [42, 43]. Вуглецеві волокна характеризуються низьким коефіцієнтом тертя і термічного розширення, високою теплостійкістю, хімічною стійкістю, електрофізичними властивостями. Вуглецеві волокна мають велику питому площу поверхні ( $1000\dots2000$  м<sup>2</sup>/г), що поліпшує міжфазову взаємодію при зшиванні матриці і, як наслідок, підвищує експлуатаційні характеристики КМ. У таблиці 1.1 наведено механічні властивості вуглецевих волокон, що випускаються у Росії, США і Японії [44-46].

Таблиця 1.1

Властивості вуглецевих волокон

Країна-виробник, марка волокна	Густина, кг/м <sup>3</sup>	Діаметр волокна, мкм	Модуль пружності, ГПа	Середня міцність на базі 10мм, ГПа	Гранична деформація, %
Росія					
ВМН-4	1710	6,0	270	2,2	0,8
Кулон	1900	–	500	2,0	0,4
Урал-24	1800	–	200	2,0	1,1
Елур	1600	–	150	2,0	1,3
США					
Торнел-800	1800	6,0	273	5,46	2,0
Магманіт JM6	1740	5,4	280	4,44	1,5
Целіон ST	1770	7,0	235	4,34	1,8
Хітекс 33	1800	7,0	238	3,50	1,5
Японія					
Карболон-L	1950	6,0	380	2,42	0,6
Тормолон-S	–	–	414	1,79	0,4
Бесфайт НТ	–	7,0	240	3,30	1,3

Порівнюючи вуглецеві волокна, наприклад, зі скляними, слід зазначити, що вони набагато дорожчі, а, отже, на область їх застосування впливають економічні показники, що визначаються сукупністю експлуатаційних характеристик.

Арамідні армуючі волокна характеризуються комплексом властивостей: високою міцністю при розтягуванні і модулем

пружності, термостабільністю, що дозволяє експлуатувати вироби з цих композитів у широкому інтервалі температур. Завдяки низькій щільності арамідні волокна за питомою міцністю перевершують всі відомі армуючі волокна і металеві сплави. У таблиці 1.2 наведено механічні властивості органічних арамідних волокон [45].

Таблиця 1.2

Властивості арамідних волокон

Марка волокна	Густина, кг/м <sup>3</sup>	Міцність при розриві, ГПа	Деформація при розриві, %	Модуль пружності, ГПа
Кевлар 29	1440	2,9	3,6	60
Тварон	1440	2,8	3,3	80
СВМ	1420	3,8	2,5	130
Армос	1420	4,5	2,5	150
Терлон	1450	3,2	2,0	130

Показано, що композити, армовані борними волокнами, характеризуються високими показниками руйнівного напруження і модуля пружності при розтягу, стику і крученні [45]. Борні волокна отримують хімічним прищепленням бору під впливом високих температур у газовому середовищі на вольфрамові нитки. Борні волокна застосовують при формуванні КМ на основі полімерних і алюмінієвих матриць. Слід зазначити, що армовані такими волокнами композити, на основі алюмінієвих матриць поширеніші, ніж полімерні КМ. Борні волокна відносяться до напівпровідників, тому армовані ними полімерні КМ характеризуються зниженими показниками теплофізичних властивостей і незначною електропровідністю. Механічні властивості борних волокон наведено у таблиці 1.3 [45].

Одними з найпоширеніших волокон при формуванні армованих КМ є скляні. Показано, що у світі 90% усіх волокнистих композитів є скляними пластичними композитами [49]. Це зумовлено їх відносно низькою вартістю, порівняно з вуглецевими, борними і арамідними волокнами, а також поєднанням у комплексі високих експлуатаційних характеристик: при порівняно малій щільності скляні волокна мають високу міцність, тепло- і хімічну стійкість, поліпшені діелектричні властивості. Скляні волокна виробляють у Росії, США, Японії, країнах західної Європи.

Таблиця 1.3

Властивості борних волокон

Країна-виробник, марка волокна	Густина, кг/м <sup>3</sup>	Модуль пружності, ГПа	Середня міцність на базі 10мм, ГПа	Гранична деформація, %
США				
Avco (B/W)	2500	400	3,47	0,90
Японія				
Toshiba (B/W)	2500	390	3,58	0,91
Франція				
SMPE (B/W)	2500	408	3,57	0,88
Росія				
B/W	2500	394	3,5	0,90

На сьогодні базальтові волокна є альтернативою скляним волокнам, позаяк, виходячи з економічних міркувань, набагато ефективніше армувати КМ базальтовими волокнами, ніж скляними. Базальтові волокна вважаються хімічно стійкішими, порівняно зі скляними волокнами (табл. 1.4) [47-50]. При отриманні базальтових волокон не потрібно, як у випадку

формування скляних, використовувати спеціальні добавки, що поліпшують властивості матеріалів.

Таблиця 1.4

Властивості базальтових і скляних волокон

Характеристики	Базальтове волокно	Скляне волокно
Густина, кг/м <sup>3</sup>	2700	2500
Діаметр волокна, мкм	9...11	10...12
Міцність при розриванні, МПа	2200...2800	2200...2600
Збереження міцності, %		
При 473 К	100	100
При 673 К	80	50
При 973 К	50	–
Модуль пружності, ГПа	100...110	70
Водопоглинання, %	0,01	0,20
Термостійкість, К	1023...1073	873...973
Питомий об'ємний електроопір, Ом·м	$2,5 \cdot 10^{11}$	$4,0 \cdot 10^{14}$

При формуванні високонаповнених КМ з підвищеними експлуатаційними характеристиками олігомерний зв'язувач пластифікують, що додатково підвищує його ударну в'язкість [51-54]. Фізичний зміст процесу пластифікації полімерів полягає у збільшенні гнучкості і рухливості макромолекул у присутності низькомолекулярної компоненти. Як правило, важливою умовою пластифікації олігомерів є їх термодинамічна сумісність з пластифікатором, тобто утворення розчину пластифікатора у олігомері. Введення пластифікаторів змінює у комплексі фізико-механічні властивості зв'язувача. Велике значення, з практичної точки зору, має зниження його

температури склування, крихкості, а також поліпшення реологічних властивостей, у тому числі і зменшення в'язкості. У результаті зниження температури склування розширюється температурна область високоеластичного стану полімерів, підвищується їх морозостійкість. Внаслідок зниження температури течії і в'язкості зв'язувачів суттєво збільшуються їх адсорбційні властивості, що поліпшує перебіг процесів міжфазової взаємодії при структуроутворенні КМ [55].

Доведено, що у результаті пластифікації полімерів поліпшуються релаксаційні характеристики матеріалів, зростає їх здатність до значних високоеластичних та вимушено високоеластичних деформацій [56, 57]. Водночас при збільшенні концентрації пластифікатора зменшуються модуль пружності, міцність і довговічність КМ. Однак, у деяких випадках при введенні сумісних з олігомером низькомолекулярних пластифікаторів модуль пружності і міцність реактопластів можуть зростати, а відносна деформація зменшуватися. Цей ефект називають антипластифікацією [56].

Авторами показано, що в основі механізму пластифікації зв'язувачів є адсорбція молекул добавок на поверхні дисперсних часток [58-61]. Це супроводжується зміною величини і знаку поверхневого заряду наповнювачів (електрокінетичного потенціалу), дегазацією і виділенням води, що утримується на поверхні часток. У свою чергу це поліпшує змочуваність наповнювача, а, отже, і когезійну міцність композитів.

Одним із перспективних способів поліпшення когезійної міцності КМ є модифікування зв'язувачів і наповнювачів (як дисперсних, так і волокнистих), що передбачає зміну фізичних і хімічних властивостей структури олігомерів та властивостей поверхні наповнювачів [62-64]. Розрізняють структурне і хімічне модифікування. Структурне модифікування проводять з метою прогнозованого регулювання надмолекулярної структури матриці, внаслідок чого поліпшуються властивості КМ. Внаслідок хімічного модифікування збільшують ступінь зшивання зв'язувача у ЗПШ за рахунок додаткових реакцій при структуроутворенні КМ між макромолекулами основного і додатково введеного низькомолекулярного компонента. При



використанні цього методу отримують полімерні матеріали з високим вмістом гель-фракції, у яких компоненти, у тому числі і несумісні з олігомером, зв'язані з його макромолекулами ковалентними зв'язками.

Важливим, з наукової і практичної точки зору, є фізичне і хімічне модифікування дисперсних часток олігомерами або неперервних волокон замаслювачами. Розроблено широкий спектр методів як фізичного, так і хімічного модифікування наповнювачів [65, 66]. Механізм такого модифікування полягає у попередньому (до суміщення зі зв'язувачем) приєднанні (або прививанні) макромолекул олігомера до активних центрів на поверхні дисперсних часток. Як модифікуючі агенти використовують активні або ненасичені мономери, що прививають до поверхні часток хімічним, плазмохімічним або радіаційним способами. Таким чином підвищують гідрофільність або гідрофобність поверхні часток, що збільшує реакційну здатність наповнювача і, відповідно, поліпшує його взаємодію з макромолекулами зв'язувача при подальшому гідродинамічному суміщенні інгредієнтів композиції.

Отже, при вивченні фізико-механічних процесів, які лежать в основі формування КМ, при введенні наповнювачів необхідно враховувати усю сукупність факторів, що впливають на структуроутворення матеріалів і їхні властивості у подальшому. Це зокрема, хімічна природа олігомера і наповнювача, адгезія полімера до поверхні твердої фази, можливість виникнення і подальшої релаксації залишкових напружень у ЗПШ, а також технологічні умови формування композитів. Особливо детального аналізу потребують результати дослідження перебігу фізико-хімічних процесів при міжфазовій взаємодії у процесі зшивання КМ. Важливе значення має дослідження структури ЗПШ у матриці навколо наповнювача, оскільки ступінь зшивання у них визначає експлуатаційні характеристики матеріалів у подальшому. При дослідженні цих процесів виникають питання, що пов'язані з необхідністю з'ясування механізму поверхневих явищ при міжфазовій взаємодії з точки зору термодинаміки і молекулярної фізики. Вивчення вказаних процесів і факторів,

що на них впливають, є актуальним завданням створення КМ з підвищеними експлуатаційними характеристиками.

## **1.2. Молекулярна рухливість полімерів у зовнішніх поверхневих шарах**

Відхилення властивостей КМ від аддитивних властивостей полімера і наповнювача пов'язують з перебігом процесів фізичної та хімічної взаємодії при структуроутворенні композитів [67]. Результатом такої взаємодії є утворення адсорбційного шару на поверхні наповнювача та зміна структури і властивостей зв'язувача у ЗПШ на відносно значних відстанях від межі поділу фаз “олігомер – наповнювач”. Тому важливим на сьогодні є вирішення питання дослідження геометричних розмірів і структурних характеристик ЗПШ, а також вивчення природи фізичних явищ, які спричиняють утворення зовнішніх шарів навколо наповнювача у матриці. Аналіз природи фізичних явищ, в результаті яких у зв'язувачі формуються ЗПШ, охоплює такі важливі питання, як адгезію полімерів до твердих поверхонь, структуру і властивості моношарів, структурно-механічні властивості ЗПШ полімерів, що знаходяться у контакті з твердими тілами, тощо. Проте всі ці питання передбачають вирішення єдиної наукової проблеми – дослідження адсорбційних властивостей олігомерів на твердих поверхнях.

Адсорбційна взаємодія на межі поділу фаз “олігомер – наповнювач” є одним з найважливіших чинників, що визначають властивості наповнених і армованих полімерів. Для регулювання властивостей КМ важливо знати структуру як адсорбційних шарів, так і ЗПШ навколо наповнювача у гетерогенних полімерних матеріалах.

Відомо, що молекулярна рухливість полімерів у ЗПШ визначається гнучкістю олігомерного ланцюга і характером його взаємодії з поверхнею часток [19, 20, 68, 69]. При цьому необхідно розмежувати поняття про адсорбційний шар, що формується в результаті адсорбції на поверхні наповнювача, і незалежно зовнішні поверхневі шари, які є результатом прояву залишкових напружень у матриці під впливом стеричних

ефектів, що відбуваються у зв'язувачі у присутності дисперсних часток чи волокон. Відповідно, адсорбційним шаром є шар макромолекул, який утворюється на поверхні добавок внаслідок адсорбційних ефектів і у якому частина сегментів полімерних ланцюгів знаходиться у взаємодії з поверхнею. Товщина такого адсорбційного шару визначається конформацією адсорбованих молекул. Причому у складних гетерогенних системах може відбуватися адсорбція на поверхні не окремих макромолекул, а їх агрегатів. У цьому випадку з активними центрами на поверхні наповнювача взаємодіють як окремі глобули, так і надмолекулярні фібрилярні або пачкові структури макромолекул зв'язувача. Дані положення підтверджено результатами дослідження, наведеними у працях Р.Сімхи, Е.Гіліланда, А. Сілберберга, С.Хуве і Ю.С.Ліпатова та Л.М.Сергєєвої [61, 68, 70-73].

Виходячи з цього, аналіз умов утворення надмолекулярних структур і їх взаємодії з активними центрами на поверхні наповнювачів дозволить дослідити властивості та параметри адсорбційних шарів і ЗПШ. На сьогодні практично не існує прямих методів дослідження структури і властивостей ЗПШ.

Доведено, що адсорбційну взаємодію макромолекул з активними центрами на поверхні часток чи волокон можна розглядати як процес, який зумовлює перерозподіл міжмолекулярних зв'язків у системі [40, 74]. Це приводить до утворення додаткових фізичних зв'язків у структурній сітці зв'язувача внаслідок взаємодії бокових груп і сегментів макроланцюгів з активними центрами на поверхні наповнювача. Утворення додаткових зв'язків знижує молекулярну рухливість у ЗПШ при структуроутворенні КМ. Показано, що, залежно від умов отримання композитів і типу взаємодії ланцюгів з активними центрами на поверхні субстрату та макромолекул у об'ємі зв'язувача, концентрація додаткових фізичних зв'язків на одиницю об'єму при збільшенні протяжності шарів буде різною [20]. Очевидно, що властивості областей у ЗПШ також відрізнятимуться. Тобто, ЗПШ є гетерогенними, у них формуються області підшарів з відмінною структурою і різним ступенем зшивання.

Встановлено, що введення дисперсних часток або волокон у олігомер приводить до зміни швидкості перебігу процесів релаксації у КМ, температури і ширини інтервалу склування матриці [75]. Це зумовлено зміною конформаційного набору макромолекул на межі поділу фаз “олігомер – наповнювач”. Зменшується рухливість бокових груп і сегментів макроланцюгів у результаті їх взаємодії з активними центрами на поверхні наповнювача. Встановлено, що обмеження рухливості макромолекул у адсорбційному шарі і у ЗПШ зумовлено, перш за все, ентропійним чинником, тобто збідненням конформаційного набору макромолекул на межі поділу фаз [76]. Зміну молекулярної рухливості при формуванні КМ пояснюють зменшенням гнучкості макроланцюгів у ЗПШ внаслідок конформаційних обмежень, що накладаються геометрією поверхні наповнювача. При цьому авторами не враховується природа явищ, що зумовлюють зміну конформаційного набору макромолекул. Такі явища відбуваються внаслідок наявності твердої поверхні наповнювача (стеричні ефекти) або в результаті процесів хімічної і фізичної міжфазової взаємодії. Зазначимо, що саме фізична природа, хімічна активність, питома площа поверхні, дисперсність і вміст наповнювача, а також природа зв'язувача визначають перебіг процесів взаємодії на межі поділу фаз. Крім того, наведені чинники визначають структуру і властивості ЗПШ з одного боку і міцність адгезійних з'єднань системи “олігомер – наповнювач” з другого боку.

Водночас зауважимо, що при аналізі процесів формування ЗПШ у КМ окрім кінетичних факторів (швидкість утворення фізичних і хімічних зв'язків, їх концентрація на одиницю об'єму зв'язувача, швидкість перебігу релаксаційних процесів) необхідно враховувати і термодинамічні. Доведено, що при формуванні КМ у ЗПШ, порівняно з матеріалом у об'ємі, спостерігається помітне збільшення ентропії активації, тоді як ентальпія зменшується [77]. Наведені результати дослідження свідчать про підвищену молекулярну рухливість у ЗПШ, порівняно з матеріалом у об'ємі.

Адсорбційна взаємодія на межі розділу фаз визначає адгезію полімерів до поверхні субстрату [78]. При цьому явище

адгезії з точки зору термодинаміки розглядають як роботу, необхідну для руйнування сил зчеплення двох різних поверхонь. З цієї точки зору існує зв'язок між адсорбцією полімера на поверхні субстрату і його адгезією. На жаль, у літературних джерелах практично відсутні експериментальні результати дослідження, що встановлюють зв'язок фізичної природи, геометричних параметрів субстрату (поверхні наповнювача та основи) і адсорбційних явищ з термодинамічною роботою адгезії. Це зумовлено тим, що оцінювання термодинамічної роботи адгезії зв'язувача до поверхні наповнювача прямими методами призводить до значної похибки експерименту. Разом з тим зазвичай адгезію характеризують не термодинамічною рівноважною величиною, а нерівноважною роботою руйнування.

При формуванні матеріалів із прогнозованими властивостями важливе значення має дослідження процесів структуроутворення у присутності розвинутої (тобто, зі значною питомою площею) і активної (тобто, зі значною кількістю активних хімічних центрів) поверхні волокнистого або дисперсного наповнювача. Наявність у гетерогенній системі активного наповнювача на початковій стадії реакцій структуроутворення призводить до зростання швидкості обриву реакційних ланцюгів біля його поверхні, внаслідок чого густина сітки полімера у ЗПШ зменшується. Крім того, формується полімерна сітка з дефектами. Очевидно, поверхня наповнювача є своєрідним інгібітором при формуванні тривимірної сітки.

На наступних стадіях реакції діє дещо інший механізм, що також приводить до збільшення дефектності сітки. Із-за адсорбції ланцюгів олігомера на поверхні наповнювача відбувається зменшення їх рухливості, що також зменшує швидкість структуроутворення та, відповідно, збільшує швидкість обриву макроланцюгів зв'язувача. Експериментальне підтвердження впливу субстрату на кінетику утворення тривимірних полімерів показано на прикладі кінетики формування поліуретанів у об'ємі і на поверхні поділу фаз [79]. Обґрунтовано, що загальна швидкість реакцій структуроутворення матеріалів на межі поділу фаз є вищою, ніж у об'ємі. Це

пояснюють тим, що адсорбційна взаємодія макроланцюгів з поверхнею субстрату приводить до впорядкованості молекул у поверхневому шарі. Така впорядкованість забезпечує додаткове структуроутворення і може приводити до зростання загальної швидкості процесу.

Авторами показано, що для зменшення кількості дефектів у ЗПШ при структуроутворенні КМ проводять хімічне та фізичне модифікування дисперсних часток або неперервних волокон [64]. Тобто, перед гідродинамічним суміщенням компонентів хімічно прививають макромолекули олігомерів до поверхні наповнювача або попередньо змочують дисперсні частки у розчині, що забезпечує їх фізичну активацію.

Одним із перспективних методів фізико-хімічної активації процесів взаємодії на межі поділу фаз є оброблення композицій зовнішніми енергетичними полями [19, 20, 62, 80]. Показано, що використання енергетичних полів і випромінювання пришвидшує перебіг процесів структуроутворення матеріалів, внаслідок чого формується структура матеріалу у ЗПШ з високим ступенем зшивання. У результаті властивості матеріалів суттєво поліпшуються. Перспективним у цьому плані є використання ультрафіолетового випромінювання для модифікування структури гетерогенних композицій. Показано, що фотохімічна активація відбувається у результаті дії світлової енергії як на високомолекулярні, так і на низькомолекулярні суміші [81, 82]. Проте активація високомолекулярних компаундів суттєво не поліпшує їх фізико-механічні властивості. Водночас активація низькомолекулярних олігомерів вже на початкових етапах опромінення значно змінює їх характеристики [20].

Фотохімічна активація має велике практичне значення, позаяк під дією енергії світла з довжиною хвилі від 300 до 400нм відбувається руйнування макромолекул з утворенням активних радикалів (карбонільні та інші кисневмісні групи), йонів, які мають більшу рухливість, порівняно з неопроміненим макромолекулами олігомерів. Внаслідок цього поліпшується міжфазова взаємодія при формуванні КМ, підвищується вміст гель-фракції у матриці і, відповідно, поліпшуються фізико-

механічні властивості композитів та захисних покриттів на їх основі.

Авторами показано, що поглинання олігомерами ультрафіолетового світла прискорює їх окиснення, що, у свою чергу, сприяє інтенсивнішому поглинанню ультрафіолетових променів [82]. Внаслідок цього швидкість ініціювання фотохімічної активації безперервно зростає. Згідно з літературними даними, поліолефіни і полістирол, порівняно з іншими полімерами, характеризуються високим квантовим виходом [81]. Це означає, що значна частина поглинутої світлової енергії викликає активацію макромолекул. При цьому ступінь фотохімічної активації залежить від довжини хвилі ультрафіолетового світла (енергії квантів), інтенсивності опромінення і структури олігомера.

Наведені результати дозволяють зробити висновок про те, що на межі поділу фаз “олігомер – наповнювач” у ЗПШ значно зменшується молекулярна рухливість олігомерних макроланцюгів. Дані положення експериментально доведено при дослідженні значної кількості наповнених дисперсними частками та неперервними волокнами термо- і реактопластів із застосуванням термодинамічних, структурних і фізико-механічних методів. Висновки про зміну молекулярної рухливості у ЗПШ зроблено на основі результатів дослідження фізико-механічних властивостей та параметрів структури КМ, таких як температура переходу з одного фізичного стану у інший, зміна в'язкості і вмісту гель-фракції при зшиванні, релаксаційні процеси [75, 83].

Зміна молекулярної рухливості у ЗПШ має такі основні наслідки. Вона приводить до підвищення температур переходів, перш за все – температури склування, і до зміни релаксаційних властивостей полімера у ЗПШ. У останньому випадку цей вплив виявляється як у процесі формування КМ, так і при його експлуатації. Обмеження молекулярної рухливості у ЗПШ при формуванні КМ приводить до гальмування релаксаційних процесів і виникнення нерівноважного напруженого стану, порівняно зі станом ненаповненого зв'язувача. У результаті обмеження молекулярної рухливості частина молекулярних ланцюгів не бере

участі у реакціях структуроутворення, внаслідок чого формується структура матеріалу зі значною кількістю дефектів. Зменшення молекулярної рухливості змінює умови перебігу релаксаційних процесів у вже сформованих КМ, приводячи до активації процесів релаксації бокових груп і сегментів і водночас до гальмування процесів релаксації ланцюгів макромолекул. При цьому відбувається розширення спектру релаксації.

Причиною обмеження молекулярної рухливості ланцюгів у ЗПШ є адсорбційна взаємодія молекул з активними центрами на поверхні субстрату. Підтвердженням цьому є наведені вище результати дослідження впливу фізичної природи поверхні наповнювача на адгезійні, когезійні властивості та характеристики структури ЗПШ. Адсорбційна взаємодія є одним з двох найважливіших факторів, що визначають зміну молекулярної рухливості ланцюгів на межі поділу фаз.

Водночас існує інша причина зміни молекулярної рухливості – ентропійна, що не пов'язана з енергетичною взаємодією адгезиву з поверхнею субстрату. На межі поділу фаз молекула не може мати таку ж кількість конформацій, як у об'ємі, оскільки поверхня накладає обмеження на геометрію молекули. У результаті зменшується ентропія зв'язувача у ЗПШ, що кінетично еквівалентно зменшенню молекулярної рухливості. Це підтверджено розрахунками ентальпії і ентропії активації при дослідженні та аналізі релаксаційних процесів у ЗПШ [84-86].

Отже, аналіз літературних даних показує, що при формуванні багатокомпонентних матеріалів з підвищеними експлуатаційними характеристиками необхідно враховувати адсорбційні явища на межі поділу фаз. Вони, у свою чергу, залежать від хімічної активності, дисперсності, вмісту дисперсного і товщини волокнистого наповнювача, властивостей зв'язувача, що визначає адгезійну взаємодію та кінетику релаксаційних процесів при структуроутворенні та експлуатації КМ. Очевидно, що врахування у комплексі наведених факторів, а також використання оптимальних технологічних режимів формування матеріалів, які передбачають оптимізацію температурно-часових параметрів



полімеризації, хімічне і фізичне модифікування наповнювача та використання енергетичних полів, у тому числі і ультрафіолетових променів, для активації макромолекул зв'язувача, забезпечить отримання композитів і захисних покриттів на їх основі з наперед заданими підвищеними експлуатаційними характеристиками.

### **1.3. Основні напрямки поліпшення міжфазової взаємодії при формуванні матеріалів і їх властивостей**

На сьогодні полімерні КМ і покриття на їх основі широко використовують для захисту технологічного устаткування від корозії та спрацювання деталей вузлів та машин у багатьох галузях промисловості розвинутих країн світу [87-93]. Однак, постійне зростання та розширення спектру умов експлуатації технологічного обладнання, зокрема – робота механізмів в умовах впливу агресивних середовищ при знакозмінних навантаженнях і при підвищених температурах, зумовлює підвищення вимог до надійності вузлів, де використовують КМ. Тому створення нових матеріалів з підвищеними експлуатаційними характеристиками є одним з основних завдань у галузі матеріалознавства.

Фізичні і хімічні процеси при структуроутворенні матеріалів охоплюють увесь комплекс реакцій взаємодії макромолекул олігомера з активними центрами на поверхні наповнювача. Це зумовлює формування на межі поділу фаз матеріалу полімера у стані ЗПШ. Відомо [94, 95], що ступінь зшивання зв'язувача у ЗПШ та їхній об'єм залежать від рухливості ланцюгів макромолекул і надмолекулярних утворень, кінетика якої регулюється природою інгредієнтів і описаними вище технологічними режимами формування композитів.

У цьому плані перспективним є використання зв'язувачів на основі пластифікованих епоксидних олігомерів, які відзначаються поліпшеними реологічними властивостями і підвищеними показниками фізико-механічних та теплофізичних характеристик. Введення у такий зв'язувач одночасно волокнистого і дисперсного наповнювачів створює умови для

формування ЗПШ на межі поділу фаз з гетерогенною структурою. Внаслідок цього змінюється швидкість перебігу як процесів структуроутворення, так і процесів релаксації.

Останні досягнення у галузі матеріалознавства дозволяють створювати КМ і системи із заданим комплексом властивостей. Прогрес у цьому напрямку пов'язаний з використанням різних методів модифікування матеріалів. Це, зокрема, модифікування олігомерних композицій чи інгредієнтів зв'язувача на попередній стадії формування композицій (до введення твердника) енергетичними полями. Відомо, що полімерні композити під впливом вібраційних, ультразвукових, магнітних, електростатичних полів, а також внаслідок радіаційного та ультрафіолетового опромінення, суттєво змінюють свої властивості, що дозволяє розглядати їх, як новий клас матеріалів – модифіковані полімерні композити.

Варто зазначити, що особливо перспективними є ультрафіолетове опромінення олігомерних композицій. У цьому плані останнім часом інтенсивно розвиваються нові методи механічної та термодинамічної активації фізико-хімічних процесів, що пов'язані з можливістю керування структуроутворенням композиту за рахунок використання ультрафіолетового опромінення. Залежно від хімічної природи та фізичного стану системи встановлено основні перетворення на межі поділу фаз “зв'язувач – наповнювач” і хімічні реакції у композиціях під впливом опромінення [16, 17]:

- деструкція, що супроводжується зниженням молекулярної маси та утворенням вільних радикалів, йонів, вільних електронів, активних атомів, молекул з проміжними активними станами;
- активація хімічних процесів руйнування, заміщення, приєднання, що супроводжуються зниженням енергії активації компонентів системи після припинення дії опромінення;
- хімічна течія, яка супроводжується процесами руйнування та утворенням нових хімічних зв'язків після закінчення опромінення зовнішнім полем.

У результаті нерівномірного розподілу залишкових напружень або локалізації енергії удару на окремих ділянках

ланцюгів макромолекул можуть виникати критичні напруження [17]. При цьому відбувається руйнування хімічних зв'язків, що призводить до утворення активних центрів (вільних радикалів, йонів або йон-радикалів). Вченими досліджено вже процеси полімеризації та поліконденсації, а також процеси старіння і втоми термореактивних матеріалів у процесі опромінення. Однак, фізико-хімічні процеси структуроутворення наповнених реактопластів під дією енергетичних полів, зокрема ультрафіолетового опромінення, до теперішнього часу практично не вивчено.

Водночас зазначимо, що розроблення захисних покриттів із заданим комплексом експлуатаційних характеристик досягають у результаті створення багатошарових композитів, які складаються з різних за призначенням шарів. Ефективне використання таких покриттів можливе за умов комплексного вирішення завдань як у області розроблення матеріалів із заданими властивостями, так і в області технології отримання захисних покриттів на їх основі.