

РОЗДІЛ 2

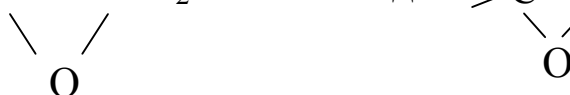
Вплив фізичного модифікування наповнювачів і композицій на властивості епоксикомпозитних матеріалів

На сьогодні епоксидні смоли у вигляді полімерних матриць широко використовують у промисловості з метою підвищення експлуатаційних характеристик композитних матеріалів (КМ). У затвердженому стані епоксидні смоли менш жорсткі, порівняно з фенол-формальдегідними, і характеризуються вищими релаксаційними характеристиками при дії зовнішнього навантаження та достатніми тиксотропними властивостями [96-124]. Водночас при дослідженні молекулярної рухливості епоксидних композитів авторами встановлено, що при великих ступенях зшивання вони є достатньо жорсткими полімерами [125-126]. Це, у свою чергу, погіршує їхні фізико-механічні властивості за рахунок збільшення часу релаксації напружень при дії зовнішнього силового поля. У зв'язку з цим для покращення таких характеристик полімерних систем і зменшення залишкових напружень у КМ їх пластифікують низькомолекулярними олігомерами [127, 128]. Крім того, поліпшення адгезійних і когезійних властивостей КМ і одночасно зменшення величини залишкових напружень у них досягають фізичним модифікуванням композицій або незалежно їх інгредієнтів. У п.1.2 показано, що перспективним методом фізичного модифікування наповнювачів є прививання (або прищеплення) олігомерів до поверхні часток чи волокон. Це активує поверхню і збільшує реакційну здатність наповнювача до взаємодії зі зв'язувачем після гідродинамічного суміщення компонентів суміші. Також одним із способів поліпшення експлуатаційних характеристик епоксикомпозитів є направлене регулювання процесів структуроутворення на межі поділу фаз “олігомер – наповнювач” обробленням композицій на попередній стадії їх формування (до введення твердника) енергетичними полями, у тому числі і ультрафіолетовим опроміненням (УФО). У цьому розділі наведено результати дослідження впливу модифікування на попередній стадії формування КМ у комплексі: дисперсних

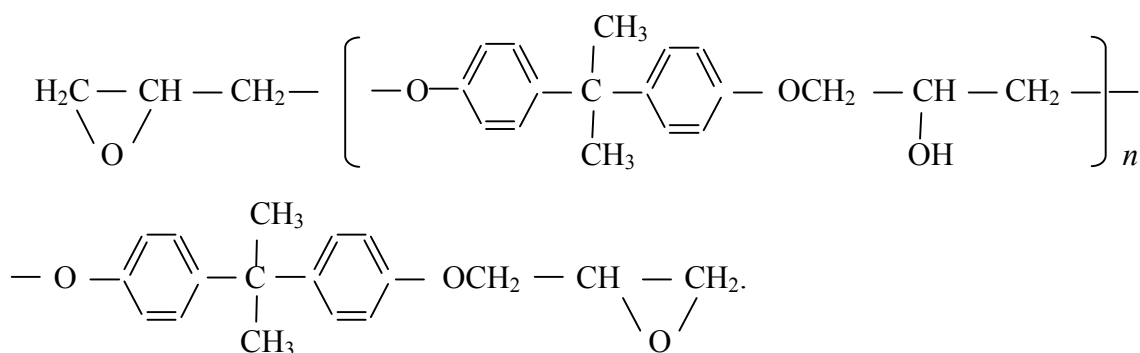
часток наповнювача компонентами пластифікованого епоксидного зв'язувача і незалежно композицій ультрафіолетовими променями.

2.1. Формування зв'язувача на основі пластифікованого епоксидного олігомера

Об'єктом дослідження вибрано промисловий епоксидний олігомер марки ЕД-20 (ГОСТ 10587-84), який характеризується високою адгезійною та когезійною міцністю, незначною усадкою і технологічністю при нанесенні на поверхні складного профілю. Відомо, що молекули епоксидних олігомерів містять гліцидилові $\text{H}_2\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2$ та епоксидні $>\text{C}-\text{C}<$ групи, які



здатні, взаємодіючи з твердником, перетворюватись у зшиті (сіткові) полімери [66]. Найпоширенішими є епоксидні діанові смоли на основі 2,2 ди-(4-гідроксифеніл) пропану, формулу яких наведено нижче:



Для зшивання епоксидних композицій використано твердник поліетиленполіамін ПЕПА (ТУ 6-05-241-202-78), що дозволяє затверджувати матеріали при кімнатних температурах. Відомо, що ПЕПА є низькомолекулярною речовиною, яка складається з таких взаємозв'язаних компонентів: $[-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-]_n$. Характеристики епоксидного діанового олігомера ЕД-20 і твердника ПЕПА наведено у табл. 2.1 [66].

Таблиця 2.1

Характеристики компонентів епоксидного зв'язувача

Характеристики	Епоксидний олігомер ЕД-20	Твердник ПЕПА
Молекулярна маса	390...430	230...250
Вміст епоксидних груп, %	20,0...22,5	–
Вміст гідроксильних груп, %	1,25	–
Середня функціональність за епоксидними групами, f_n	2,0	–
В'язкість, η , Па·с	13...20	0,9
Густина, ρ , г/см ³	1,16	1,05
Вміст азоту, % за масою	–	19,5...22,0

Для визначення природи хімічних зв'язків, які виникають при структуроутворенні епоксидної матриці, використано метод ІЧ-спектроскопії. ІЧ-спектри досліджували на спектрофотометрі марки "Spekord M80" у області частот 200...4000см⁻¹ двопробним методом у відбитому світлі. Розгортку спектру за хвильовими числами $\lambda^{-1} = \nu$ здійснювали на діаграмі у межах 225мм у діапазоні вибраних частот. Хвильові числа визначали за допомогою комп'ютерної програми Get Data. Помилка при визначенні ν становила $\Delta\nu = \pm 0,8\text{см}^{-1}$. Фотометрична точність становила $\pm 0,2\%$ при програмному управлінні щільною і тривалістю інтегрування $t = 10\text{с}$. Крок інтегрування $\Delta\lambda = 4\text{см}^{-1}$.

Зазначимо, що ІЧ-спектри знімали за двома методами. За першим методом досліджували поглинання інфрачервоних променів рідкими зразками, які знаходились між двома підкладками, спресованими з KBr. На початковому етапі формування зразків до епоксидного діанового олігомера або твердника додавали вазелінове мастило у співвідношенні 1:1 і

перемішували протягом часу $\tau = 5 \pm 0,2$ хв. На наступному етапі отриману суміш наносили між підкладками з КВг. За другою методикою аналізували ІЧ-спектри твердої матриці. Матеріал подрібнювали у середовищі вазелінового мастила, перемішували з порошком КВг, а далі формували зразки з розміром $26 \times 5 \times 2$ мм при співвідношенні: КМ – 1 мг, КВг – 300 мг.

Для оцінювання відносного вмісту у матеріалі функціональних груп або груп атомів застосували метод “внутрішнього стандарту”, тобто відношення інтенсивностей поглинання двох смуг, виражене у значеннях оптичної густини [79]. Як внутрішній стандарт використано смугу поглинання ОН-групи (3548 см^{-1}), яка характеризується сталими параметрами інтенсивності для усіх досліджуваних зразків.

Кількісний аналіз ІЧ-спектрів проводили за законом Ламберта-Бера, враховуючи при цьому значення оптичної густини (D) і напівширини (b) смуг поглинання на ІЧ-спектрах КМ [77, 78]. Для підвищення точності результатів дослідження враховували поправки на часткове розсіювання інфрачервоного випромінювання та перекриття сусідніх піків поглинання. Для цього будували базову лінію за методикою, описаною у праці [77]. Далі оцінювали характеристики смуг поглинання, аналізуючи інтенсивність пропускання зразком інфрачервоних променів (рис. 2.1). Розшифровували ІЧ-спектри за методиками, описаними у працях [77-79]. При розшифруванні спектрів враховували хімічний склад макромолекул епоксидного олігомера ЕД-20 і твердника ПЕПА.

Зазначимо, що незалежно аналізували ІЧ-спектри вазелінового мастила, яке входить до складу усіх досліджуваних зразків, рідких компонентів зв'язувача (епоксидний олігомер і твердник), а також затвердженої епоксидної матриці. Смуги поглинання за оптичною густиною розділили на три групи:

- $D \leq 10\%$ – смуги слабкої інтенсивності (сл.);
- $10\% < D < 30\%$ – смуги середньої інтенсивності (сер.);
- $D \geq 30\%$ – смуги сильної інтенсивності (с.).

Результати ІЧ-спектрального аналізу зразків КМ наведено на рис. 2.2 і у табл. 2.2.

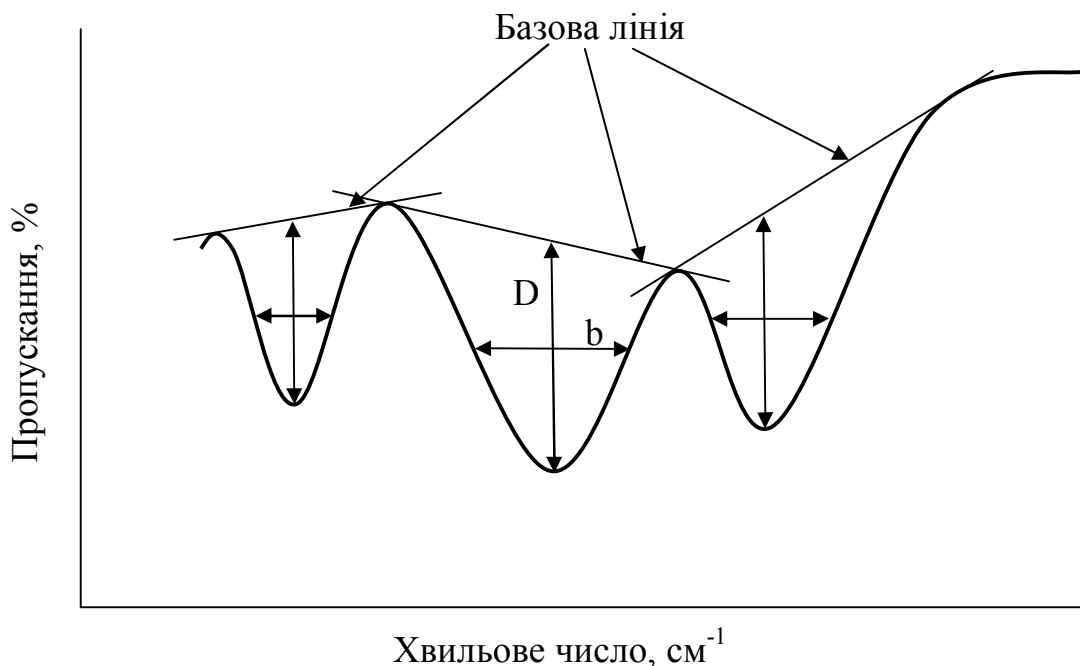


Рис. 2.1. Схема побудови базової лінії для визначення оптичної густини (D) і напівширини (b) смуг поглинання на ІЧ-спектрах КМ

З метою підвищення достовірності результатів дослідження при аналізі ІЧ-спектрів КМ на попередньому етапі оцінювали характеристичні смуги поглинання променів вазеліновим мастилом, яке використовували при формуванні зразків компонентів матриці і композитів. При аналізі ІЧ-спектрів мастила експериментально встановлено наявність трьох основних смуг поглинання, піки яких виявлено при частотах 2924, 1462 і 1376 см^{-1} . Смуга з інтенсивністю $D=118,5\%$ при частоті 2924 см^{-1} має плече $\nu = 2856\text{см}^{-1}$, що свідчить про накладання валентних коливань $-\text{C}-\text{H}_2-$ і $-\text{C}-\text{H}-$ груп. Смуга на ділянці 1462 см^{-1} вказує на присутність деформаційних коливань $-\text{C}-\text{H}-$ груп, а смуга при частоті 1376 см^{-1} характеризує процес коливань групи $-\text{C}-\text{H}_2-$ [77]. Зауважимо, що параметри (оптична густина і ширина) наведених характеристичних смуг поглинання вазеліновим мастилом ІЧ-променів враховували при аналізі ІЧ-спектрів епоксидної матриці та її інгредієнтів.

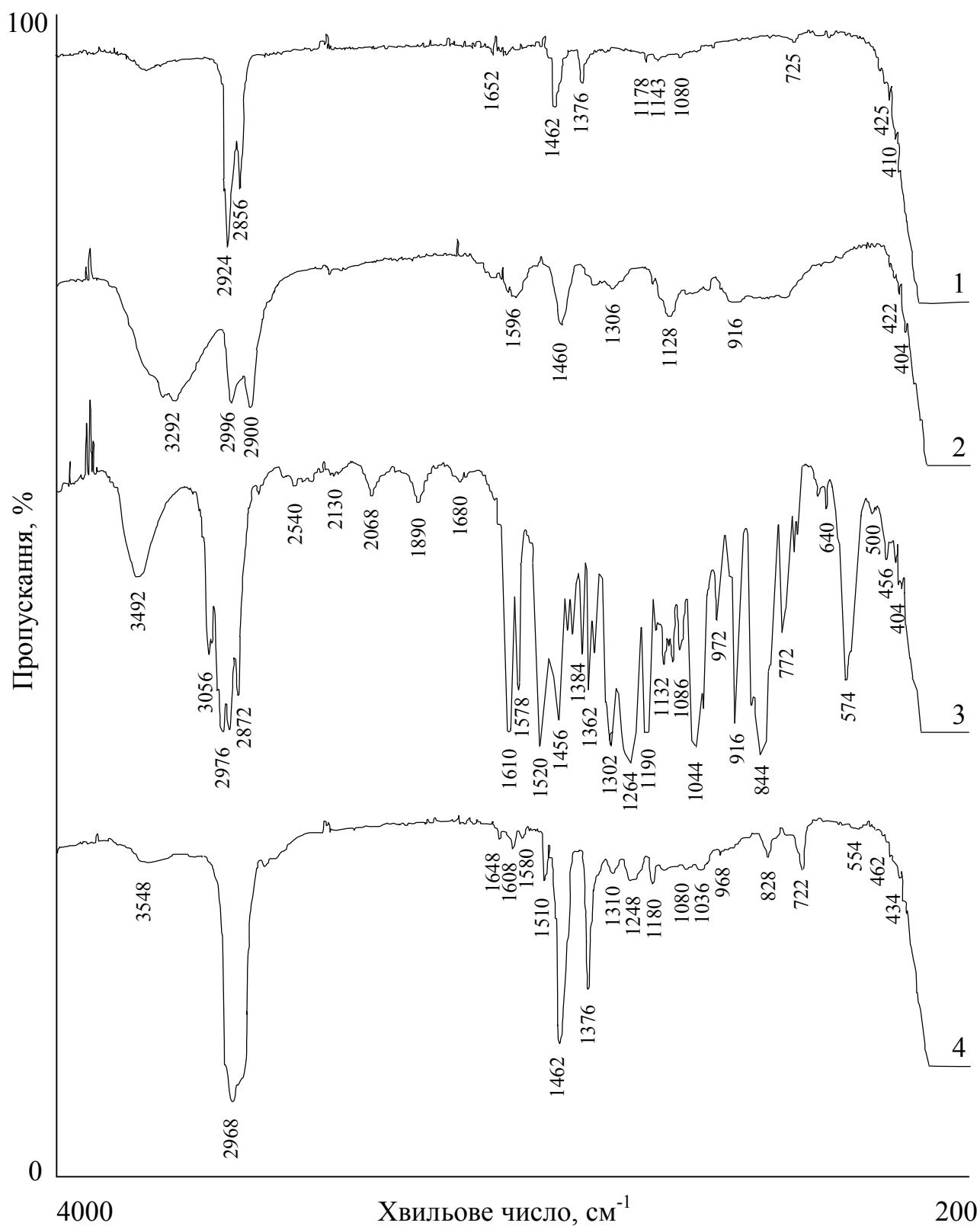


Рис. 2.2. ІЧ-спектри вазелінового мастила і компонентів епоксидної матриці: 1 – вазелінове мастило; 2 – твердник ПЕПА; 3 – епоксидний діановий олігомер; 4 – епоксидна матриця.

Таблиця 2.2

Характеристичні смуги поглинання і параметри їх інтенсивності за ІЧ-спектральним аналізом епоксидної матриці та її компонентів

Характеристики смуги		Вазелінове мастило		Твердник ПЕПА		Епоксидний олігомер ЕД-20		Епоксидна матриця	
Група	ν , cm^{-1}	D, %	b, cm^{-1}	D, %	b, cm^{-1}	D, %	b, cm^{-1}	D, %	b, cm^{-1}
Валентні коливання $-\text{CH}_2-$	500 (сл.)	–	–	–	–	5,5	0,90	–	–
Валентні коливання $-\text{CH}_2-$	554 (сл.)	–	–	–	–	–	–	4,0	1,00
Валентні коливання $-\text{CH}_2-$	574 (с.)	–	–	–	–	109,0	2,50	–	–
$-\text{CH}$ -маятникові коливання	640 (сл.)	–	–	–	–	15,0	0,50	–	–
$\text{O}-\text{NH}_2$ (первинні аміни)	722 (сер.)	–	–	–	–	–	–	29,5	2,00
$-\text{CH}$ -маятникові коливання	772 (сер.)	–	–	–	–	62,0	1,00	–	–
$-\text{NH}$ -маятникові коливання	828 (сер.)	–	–	–	–	–	–	16,5	1,65
Валентні колив. епоксидної групи	844 (с.)	–	–	–	–	118,0	1,95	–	–
Широка смуга: маятникові колив. ($-\text{NH}-$) + маятникові колив. ($-\text{CH}-$) + валентні колив. ($-\text{C}-\text{C}-$) + валентні колив. ($-\text{CN}-$) зв'язків	916 (сер.)	–	–	19,5	6,30	110,0	1,40	–	–

Валентні коливання -CO- у епоксидній групі	1264 (с.)	–	–	–	–	38,5	3,85	–	–
Валентні коливання -CH-групи	1302 (сер.)	–	–	–	–	59,0	6,70	–	–
Валентні коливання -CH-групи	1306 (сер.)	–	–	14,5	3,15	–	–	–	–
○-NH-R (вторинні аміни) + -ОН-деформаційні коливання	1310 (сл.)	–	–	–	–	–	–	9,5	1,00
Валентні колив. -CH ₃ -C- і -CH-груп	1362 (сер.)	–	–	–	–	55,0	3,30	–	–
Деформаційні колив. -CH- і -ОН-груп + валентні колив. -CH ₃ -C-груп	1376	21,0	1,15	–	–	–	–	86,0	1,70
Валентні колив. -CH ₃ -C- і -CH- груп	1384 (сер.)	–	–	–	–	50,0	0,80	–	–
Колив. зв'язків бензольного кільця	1462	41,0	1,80	–	–	–	–	12,4	1,80
○-NH- деформаційні коливання + утворюються вторинні аміни: -CH ₂ -NH-CH ₂ -, -CH-NH-CH- і -NH-R	1510 (сер.)	–	–	–	–	–	–	25,5	1,00
Колив. зв'язків бензольного кільця	1520 (с.)	–	–	–	–	98,0	3,80	–	–
Деформаційні коливання -NH-груп	1580 (сл.)	–	–	–	–	–	–	6,0	0,60
Валентні коливання -CN-груп	1596 (сер.)	–	–	25,5	4,30	–	–	–	–

Утворюються первинні аміни: -CH ₂ -NH ₂ - і -CH-NH ₂ -	1608 (сер.)	-	-	-	-	-	-	12,0	0,70
Валентні колив. групи -CH ₃ -C- + валентні колив. -C-C- зв'язків	1610 (с.)	-	-	-	-	125,0	2,50	-	-
Валентні колив. -C-C- і -CN-зв'язків	1648 (сл.)	-	-	-	-	-	-	5,0	0,20
Валентні колив. -C-C- і -C-O-зв'язків	1680 (сл.)	-	-	-	-	7,0	1,30	-	-
Валентні коливання -C-H-груп	1890 (сер.)	-	-	-	-	20	2,35	-	-
Валентні колив. епоксидної групи	2068 (сер.)	-	-	-	-	19,5	2,40	-	-
Валентні колив. епоксидної групи	2130 (сл.)	-	-	-	-	9,0	1,70	-	-
Валентні колив. -C-H ₂ - і -C-H-груп та метилового радикалу -CH ₃ -C-	2540 (сл.)	-	-	-	-	5,5	0,80	-	-
Валентні колив. -C-H ₂ - і -C-H-груп та метилового радикалу -CH ₃ -C-	2812 (сл.)	-	-	-	-	5,0	0,40	-	-
Валентні коливання -C-H ₂ -, -C-H-груп, метилового радикалу (-CH ₃ -C-) і -OH-груп	2924 (с.)	118,5	2,70	-	-	-	-	-	-

При аналізі ІЧ-спектрів твердника ПЕПА виявлено смугу з інтенсивністю $D = 45,0\%$ при $\nu = 2996\text{см}^{-1}$, яка з'являється внаслідок валентних коливань $-\text{CH}_2-$ груп. Характеристичні смуги поглинання при частотах $\nu = 3292$ і $\nu = 1306\text{см}^{-1}$, які характеризуються відповідно сильною ($D = 57,0\%$) і середньою ($D = 14,5\%$) інтенсивністю, відповідають валентним коливанням $-\text{CH}$ -групи. Крім того, при частотах $\nu = 1596\text{см}^{-1}$ і $\nu = 1128\text{см}^{-1}$ виявлено смуги середньої інтенсивності з шириною піків $b = 4,30-4,45\text{см}^{-1}$ та з оптичною густиною $D = 25,5\%$ і $D = 29,5\%$ відповідно, які характерні для валентних коливань реакційно здатних $-\text{CN}$ -груп. На ІЧ-спектрах твердника в області хвильових чисел $820-988\text{см}^{-1}$ формується складний спектр набору смуг поглинання, який виявляється у вигляді широкої смуги ($b = 6,30\text{см}^{-1}$) з середньою інтенсивністю ($D = 19,5\%$). Результати аналізу даного спектру за методикою, наведеною у праці [77], дозволяє стверджувати, що характеристична смуга поглинання у комплексі відповідає маятниковим коливанням NH - і $-\text{CH}$ -груп, а також валентним коливанням $-\text{C}-\text{C}$ - і $-\text{CN}$ - зв'язків.

Аналіз ІЧ-спектрів епоксидного олігомера ЕД-20 виявив існування широкого спектру смуг поглинання, які характеризують валентні, маятникові та деформаційні коливання бокових груп та сегментів макромолекул. Зокрема, смуги поглинання як слабкої ($D = 5,5\%$), так і сильної ($D = 109,5\%$) інтенсивності, характерні для валентних коливань груп $-\text{CH}_2-$, виявлено при частотах $\nu = 500\text{см}^{-1}$ і $\nu = 574\text{см}^{-1}$. Смуги середньої інтенсивності, характерні для валентних коливань $-\text{C}-\text{H}$ -груп, виявлено при хвильових числах 1302 і 1890см^{-1} , а для маятникових коливань цих же груп – при 640 і 772см^{-1} . Присутні смуги поглинання з різною відносною інтенсивністю епоксидних груп при частотах 844 , 2068 і 2130см^{-1} . Слід звернути увагу на широку смугу поглинання ($b = 138,0\text{см}^{-1}$) у області частот $2812-3060\text{см}^{-1}$ з максимумом при $\nu = 2976\text{см}^{-1}$. Вона є результатом накладання кількох смуг, максимумами яких виявлено при частотах 3056 , 2928 , 2872 і 2812см^{-1} . Наявність у комплексі такого спектру накладання смуг свідчить про валентні коливання у макромолекулах епоксидного олігомера $-\text{C}-\text{H}_2-$, $-\text{C}-\text{H}$ -груп, метилового радикалу ($-\text{CH}_3-\text{C}$ -) і $-\text{OH}$ -груп.

Також валентні коливання $-C-H_2-$, $-C-H$ -груп і метилового радикалу ($-CH_3-C-$) виявляли за наявністю смуг при частотах $\nu = 2540\text{cm}^{-1}$ і $\nu = 2812\text{cm}^{-1}$. У ІЧ-спектрі накладаються смуги сильної інтенсивності при частотах $\nu = 1132\text{cm}^{-1}$ і $\nu = 1190\text{cm}^{-1}$, які характерні для валентних коливань $C-O-$, $-C-C-$ зв'язків та коливань $=C=C=$ бензольних кілець. Також коливання бензольного кільця характеризує смуги поглинання зі значними оптичними густинами ($D = 98,0\%$ і $D = 81,50\%$) при хвильових числах 1520 і 1044cm^{-1} відповідно. Крім того, у спектрі виявлено валентні коливання $-C-C-$ і $-C-O-$ зв'язків при частотах 916 , 972 , 1264 , 1610 і 1680cm^{-1} , а смуги із середньою інтенсивністю при $\nu = 1362$ і $\nu = 1384\text{cm}^{-1}$ свідчать про валентні коливання метильної групи ($-CH_3-C-$) і $-CH-$ групи.

З метою вивчення механізму реакцій у епоксидному зв'язувачі проводили порівняльний аналіз ІЧ-спектрів твердника, епоксидного олігомера і зшитої матриці. Відомо, що процес формування епоксидних КМ супроводжується руйнуванням і водночас активацією епоксидних, зростанням кількості гідроксильних, а також утворенням у вихідному олігомері незначної кількості карбонільних груп [78]. Взаємодія між сусідніми ланцюгами забезпечує "розщеплення" смуг поглинання [77]. При цьому кількість піків у розщепленій смузі може досягати кількості макроланцюгів, що проходять через елементарну комірку. Для більшості речовин, що знаходяться у аморфному стані, відбувається "розширення" смуг поглинання при полімеризації внаслідок хаотичності міжмолекулярних взаємодій. Це забезпечує формування різних силових полів для валентних коливань кожної групи, що спостерігали на спектрі характеристичних смуг поглинання. Очевидно, наведеними вище положеннями можна пояснити появу на ІЧ-спектрі після зшивання епоксидного зв'язувача смуги при частоті $\nu = 554\text{cm}^{-1}$, яка характерна для $-CH_2-$ груп. Останнє вказує на руйнування $-CH-$ зв'язків основного ланцюга макромолекул олігомера і формування водневих зв'язків між макромолекулами. На ІЧ-спектрі епоксидного олігомера присутні смуги поглинання при $\nu = 844\text{cm}^{-1}$ (валентні коливання епоксидної групи), які зникають після зшивання зв'язувача (рис. 2.2). При цьому у матриці з'являється смуга поглинання

середньої інтенсивності ($D = 16,5\%$) при хвильовому числі 828см^{-1} , що відноситься до маятникових коливань -NH- груп. Виходячи з наведеного вище, можна стверджувати, що у цьому випадку відбувається руйнування епоксидних груп і конверсія активних радикалів з утворенням -NH- зв'язків. Крім того, після зшивання епоксидного олігомера зникає смуга поглинання зі значною інтенсивністю ($D = 81,5\%$) при $\nu = 1044\text{см}^{-1}$ (коливання бензольного кільця та валентні коливання -C-O- зв'язків), а виникає смуга поглинання середньої інтенсивності ($D = 5,0\%$) при $\nu = 1036\text{см}^{-1}$. Це свідчить про руйнування -CH- або $\text{-CH}_2\text{-}$ зв'язків і формування нових -C-N- зв'язків, позаяк руйнування бензольних кілець не відбувається, оскільки їх коливання також виявлено при даній частоті.

Цікавим є порівняльний аналіз смуги поглинання для епоксидного олігомера при $\nu = 1086\text{см}^{-1}$ (валентні коливання -CH-OH- та -C-O- груп) і смуги для матриці при $\nu = 1080\text{см}^{-1}$ (валентні коливання -CH-OH- та -C-N- груп). Встановлено, що коливання радикалу -CH-OH- присутні у обох смугах, однак після тверднення матриці утворюється новий -C-N- зв'язок на відміну від зруйнованих -C-O- груп. Підтвердженням цьому є зменшення інтенсивності смуги поглинання після полімеризації зв'язувача у 5,2 рази, що свідчить про високий ступінь конверсії епоксидних груп.

Аналогічно, на ІЧ-спектрі епоксидного олігомера зустрічається смуга поглинання при хвильовому числі 1190см^{-1} ($D = 68,0\%$), яка відповідає за валентні коливання -C-O- , -C-C- груп і коливання зв'язків у бензольному кільці. При аналізі ІЧ-спектрів матриці її не виявлено, однак встановлено існування характеристичної смуги поглинання середньої інтенсивності ($D = 16,0\%$) при частоті $\nu = 1180\text{см}^{-1}$. Це можна пояснити тим, що при зшиванні руйнуються -C-O- і -C-C- зв'язки між основним макроланцюгом і боковими групами молекул, а також відбувається розкриття деяких бензольних кілець, внаслідок чого утворюються первинні ($\text{-CH-NH}_2\text{-}$) і вторинні ($\text{-CH}_2\text{-NH-CH}_2\text{-}$) аміни. Про утворення амінів свідчить також поява після зшивання зв'язувача смуг поглинання при $\nu = 1248\text{см}^{-1}$ (первинні аміни і -OH- деформаційні коливання) та при $\nu = 1310\text{см}^{-1}$ (вторинні аміни і -OH- деформаційні

коливання). Водночас не спостерігали (порівняно з епоксидним олігомером) смуг поглинання при частотах $\nu = 1264\text{см}^{-1}$ (валентні коливання -CO- і епоксидної груп) та $\nu = 1302\text{см}^{-1}$ (валентні коливання -CH-груп). Наведений порівняльний аналіз додатково підтверджує розкриття кінцевих епоксидних груп з наступним утворенням тривимірної сітки полімера.

Слід зауважити, що для епоксидної матриці виявлено смуги сильної і середньої інтенсивності при частотах $\nu = 1376\text{см}^{-1}$ (D = 86,0%) та $\nu = 1520\text{см}^{-1}$ (D = 12,4%), які характеризують валентні коливання метильних груп (-CH₃-C-) і бензольних кілець відповідно. Отримані результати вказують на те, що у зшиванні епоксидного зв'язувача бере участь лише незначна частина метильних груп, при цьому кількість розкритих бензольних циклів також є невеликим.

Отже, інтенсивне зшивання полімерної матриці відбувається внаслідок часткового окиснення зв'язувача з утворенням карбонільних та гідроксильних груп, а також за рахунок вибіркової адсорбції макромолекул епоксидної смоли групами =NH- твердника. Ступінь зшивання матриці визначається величиною енергії хімічних зв'язків і типів асоціатів у зшитих системах, що визначає їх властивості.

Відомо, що при введенні пластифікаторів збільшується ентропія і внутрішня енергія зв'язувача [129-131]. Тому у процесі зшивання часто спостерігають ефекти міграції та випаровування несумісного з олігомером пластифікатора. Враховуючи це, розчинність пластифікатора у композиті підвищують введенням іншої пластифікуючої добавки, що збільшує рухливість макромолекул та забезпечує можливість формування надмолекулярних утворень. Відповідно, високі експлуатаційні характеристики епоксидних композитів можна отримати, вводячи у низькомолекулярний олігомер пластифікуючих добавок при оптимальному вмісті [132]. Крім того, важливе значення має вплив технологічних режимів та температурно-часових параметрів формування на фізико-механічні і теплофізичні властивості КМ, наповнених інгредієнтами різної хімічної природи.

Вибір технологічних режимів формування епоксидних матеріалів є одним із основних напрямків визначення та

регулювання їхніх властивостей. Регулюючи вміст інгредієнтів, температуру та тривалість полімеризації забезпечують отримання композитів з оптимальними і наперед заданими властивостями. При цьому у роботі критеріями оцінки експлуатаційних характеристик при різних режимах формування матриці були вибрані залишкове та руйнівне напруження при згинанні, модуль пружності при згинанні і теплостійкість епоксикомпозитів. Важливість вибору даних показників фізико-механічних та теплофізичних характеристик КМ полягає у тому, що вони є кількісними критеріями для знаходження оптимальних режимів формування і складу композиту. Крім того, дані критерії дозволяють оцінити швидкість перебігу фізико-хімічних процесів, зміну молекулярної рухливості у матеріалах при їх зшиванні та експлуатації.

Авторами досліджено і обґрунтовано вплив природи і концентрації пластифікаторів на формування структури КМ при зшиванні [133-135]. Встановлено залежність релаксаційних властивостей композитів та швидкості їх структуроутворення від концентрації пластифікуючих речовин [134]. Гальмування релаксаційних процесів при формуванні композитів пояснюють виникненням локальних зв'язків між макромолекулами та їхньою адсорбційною взаємодією з поверхнею субстрату, що супроводжується зростанням залишкових напружень. У зв'язку з цим залишкові напруження вибрано як один із основних критеріїв, які характеризують структурні перетворення на межі поділу фаз “олігомер – основа” та у об'ємі композиції на різних стадіях її зшивання.

Залишкові напруження у матриці визначали консольним методом [113, 114]. Покриття формували на сталій основі з товщиною $\delta=0,3$ мм. Зазначимо, що композицію наносили на основу і затверджували за експериментально встановленими температурно-часовими режимами [111]. У процесі зшивання на межі поділу фаз “захисне покриття – металева основа” утворюються фізичні і хімічні зв'язки, що зумовлює виникнення залишкових напружень розтягу. Внаслідок цього у процесі зшивання олігомера спостерігали відхилення консолі (у вигляді основи з покриттям), абсолютне значення якого (Н)

визначали у кінці дослідження (після полімеризації матеріалу протягом часу $\tau = 72$ год) (рис. 2.3). Величину σ_3 визначали за формулою:

$$\sigma_3 = \frac{HE\delta^3}{3L^2(\delta + \delta^*)\delta^*},$$

де:

H – відхилення пластинки-підкладки від початкового положення, м;

E – модуль пружності пластини-підкладки ($E = 2 \cdot 10^5$ МПа);

L – довжина пластини-підкладки з покриттям, м;

δ – товщина пластини-підкладки, м;

δ^* – товщина покриття, м.

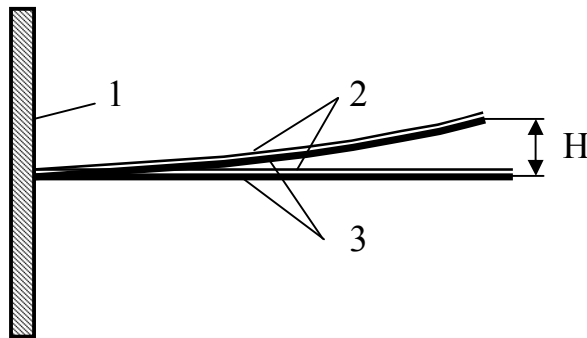


Рис. 2.3. Схема формувальних зразків для дослідження залишкових напружень у захисних покриттях: 1 – несуча опора, до якої кріпиться зразок із покриттям; 2 – захисне покриття; 3 – основа зі сталі Ст.3.

Епоксидну матрицю формували методом гідродинамічного суміщення компонентів з використанням пластифікаторів – поліефірного лаку ПЕ-220 і ПДЕА-4. Експериментально встановлено температурну залежність залишкових напружень у епоксидних композитах, що містять пластифікатори ПЕ-220 і ПДЕА-4, причому концентрацію інгредієнтів композиції “епоксидна смола – пластифікатор” взято у співвідношенні 2:1 [106, 136]. Показано, що введення пластифікатора у епоксидний зв’язувач приводить до суттєвого зниження залишкових напружень у КМ (у 4,0...4,5 разів) незалежно від

природи добавки і температури полімеризації. Крім того встановлено, що збільшення температури тверднення зумовлює зростання залишкових напружень з 4,0 до 4,75 МПа для зразків, які містять непластифікований епоксидний зв'язувач (рис. 2.4).

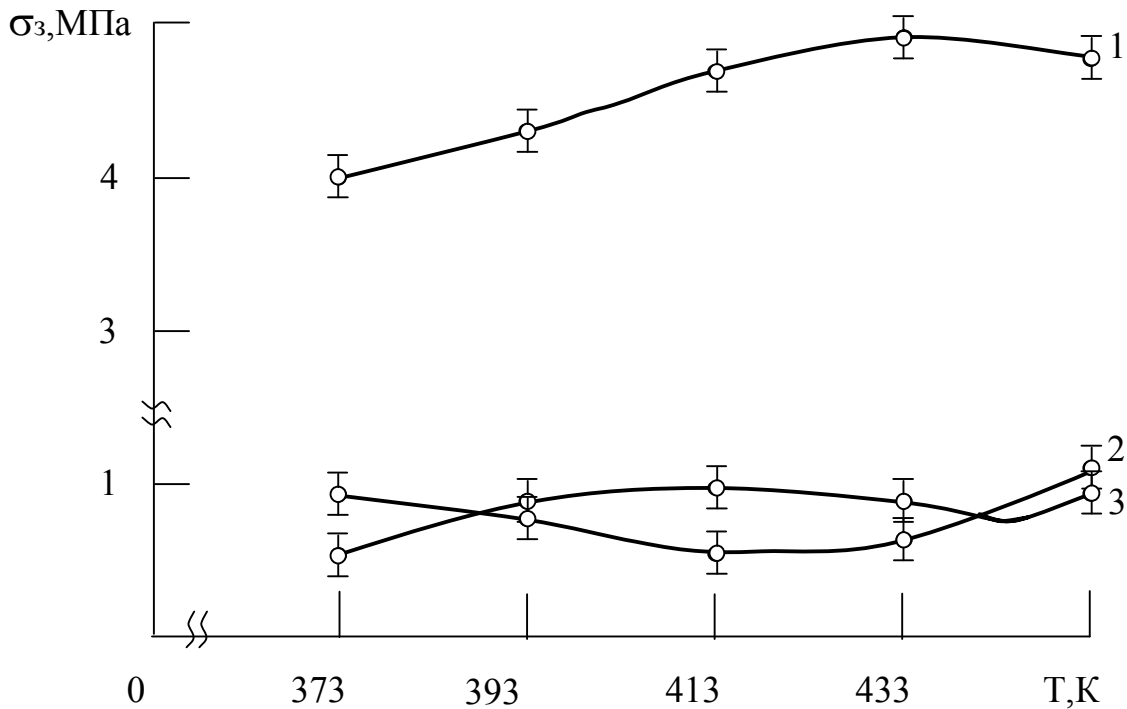


Рис. 2.4. Температурна залежність залишкових напружень для епоксидного олігомера (1) та епоксидних композитів при співвідношенні “епоксидна смола – пластифікатор” (2:1): 2 – (ЕД-20+ПДЕА-4); 3 – (ЕД-20+ПЕ-220).

Експериментально встановлено густину просторової сітки полімера і, відповідно, ступінь зшивання матриці. Показано, що зміна залишкових напружень залежно від температури корелює з густиною просторової сітки [136]. Адсорбційна взаємодія макромолекул з активними центрами на поверхні металевої основи призводить до утворення фізичних і хімічних зв'язків, які гальмують перебіг релаксаційних процесів у композиті.

Отже, збільшення ступеня зшивання епоксидного олігомера призводить до зростання залишкових напружень внаслідок формування нерівноважного стану системи. Крім того, на основі проведених досліджень встановлено, що на

величину залишкових напружень і, відповідно, на швидкість перебігу релаксаційних процесів значно впливає наявність у досліджуваних системах пластифікуючих добавок. Введення пластифікаторів збільшує рухливість ланцюгів макромолекул епоксидної смоли за рахунок зменшення фізико-хімічної взаємодії між макромолекулами епоксидної смоли ЕД-20 та формування мікрообластей з різною молекулярною рухливістю [137]. Частина молекул пластифікатора, вклинюючись у агрегати надмолекулярної структури епоксидної смоли, зумовлює їхнє набухання та підвищену рухливість. Це забезпечує поліпшення пластичності компаунда, а також формування незшитих мікрообластей у полімеризованому композиті. Встановлено, що під час повторного нагрівання термічний коефіцієнт лінійного розширення (ТКЛР) і усадка композитів зменшується, що свідчить про додаткове структуроутворення гетерогенних систем. Отримані результати підтверджено дослідженням модуля пружності епоксидних компаундів при різному вмісті пластифікаторів і різних температурах (табл. 2.3). Показано, що введення пластифікаторів (до 20мас.ч. на 100мас.ч. ЕД-20) зумовлює зростання модуля пружності на 7...18%. На нашу думку, це слід пояснювати тим, що при введенні пластифікатора при такому вмісті рухливість макромолекул зв'язувача збільшується і вихід продукту зшивання вищий, ніж у непластифікованій матриці.

Слід зазначити, що найсуттєвіше підвищення модуля пружності і зменшення залишкових напружень у КМ, які містять досліджувані пластифікатори, спостерігали при температурі полімеризації $T=413\pm 2\text{K}$. Підвищення температури зшивання та концентрації пластифікаторів погіршує дані характеристики. Це, очевидно, пов'язано із надлишковим вмістом у системах пластифікуючих добавок, які випаровуються при збільшенні температури у процесі полімеризації. Дані процеси зумовлюють утворення пор у поверхневих шарах матеріалу, що значно погіршує антикорозійні і фізико-механічні властивості КМ. Результати експериментальних досліджень руйнівного напруження при згинанні КМ залежно

від температури полімеризації та концентрації пластифікатора у композиті підтверджують дане припущення (рис. 2.5).

Таблиця 2.3

Вплив температури полімеризації і вмісту пластифікаторів на модуль пружності при згинанні КМ

Природа пластифікатора	Вміст пластифікатора, φ , мас.ч.	Модуль пружності при різних температурах полімеризації, Е, ГПа			
		393К	413К	433К	453К
–	–	3,03	4,19	3,48	2,78
ПДЕА-4	20	3,14	4,96	4,48	4,24
	50	3,27	2,25	2,68	3,14
	80	3,05	2,10	2,34	2,68
	100	2,78	2,05	2,16	2,24
ПЕ-220	20	1,97	3,41	3,26	3,01
	50	2,06	2,66	2,58	2,60
	80	1,73	1,76	1,62	2,34
	100	1,44	1,43	1,42	1,72

Авторами встановлено, що зшивання полімерних матеріалів супроводжується утворенням надмолекулярних структур, які формують просторову сітку матриці [134, 135]. Найсуттєвіше підвищення ступеня зшивання полімерів спостерігали при підвищенні температури формування композитів до значення температури склування, в результаті чого значно поліпшуються фізико-механічні властивості матеріалів, але збільшуються залишкові напруження. Результати досліджень показують, що температурна залежність руйнівного напруження при згинанні для ненаповненої і пластифікованої смоли має типовий характер (рис. 2.5).

Максимальні значення руйнівного напруження спостерігали при температурі $T=393\pm K$. При подальшому збільшенні температури формування КМ показники фізико-механічних властивостей зменшуються при одночасному зменшенні залишкових напружень (рис. 2.4).

На наш погляд, причина даного явища пов'язана із збільшенням сегментальної рухливості макромолекул та надмолекулярних структур матриці у області температур $T=393\dots 413K$, що забезпечує утворення найбільшої кількості фізичних та хімічних зв'язків між структурними елементами, гальмування релаксаційних процесів і зростання залишкових напружень. Підвищення температури полімеризації до $T=453\pm 2K$ призводить до значного підвищення швидкості перебігу фізико-хімічних процесів зшивання, що, у свою чергу, створює умови для формування структурної сітки полімера із великою кількістю дефектів. Це погіршує фізико-механічні властивості КМ [138].

З метою визначення оптимальної кількості ПДЕА-4 і ПЕ-220 у епоксидному компаунді досліджено руйнівне напруження при згинанні (рис. 2.5,б) та теплостійкості (рис. 2.6) КМ залежно від концентрації пластифікуючих добавок. Експериментально встановлено, що криві залежності руйнівного напруження при згинанні від вмісту пластифікаторів мають немонотонний характер. Максимальні значення руйнівного напруження при згинанні спостерігали при вмісті досліджуваних пластифікаторів у компаунді — 20мас.ч. на 100мас.ч. ЕД-20. Подальше збільшення вмісту добавок призводить до зменшення руйнівного напруження при згинанні і теплостійкості КМ (рис. 2.6).

Отримані результати можна пояснити особливостями структуроутворення, що зумовлені виникненням складних надмолекулярних структур, які є центрами структуроутворення і зшивання КМ. Кількість таких центрів залежить від структурно-механічних властивостей компаундів, які, у свою чергу, визначаються природою та концентрацією інгредієнтів суміші, мобільністю і жорсткістю ланцюгів макромолекул, температурними режимами полімеризації. Як видно з рис. 2.5,а збільшення концентрації пластифікаторів понад 30мас.ч. на

100мас.ч. ЕД-20 зумовлює різке зменшення руйнівного напруження, що пояснюється надмірним вмістом низькомолекулярних добавок у композиті. Полімеризація при високих температурах ($T=413\pm 2\text{K}$) спричиняє швидке випаровування пластифікаторів з об'єму композиції, що зумовлює появу значної кількості пор та дефектів як на поверхні, так і у об'ємі композиту. При цьому слід зазначити, що надмолекулярні утворення (їх концентрація і структура) значно відрізняються у об'ємі КМ та на його поверхні. Дослідженнями методом електронної мікроскопії встановлено, що у поверхневому шарі КМ виникають дефекти структурних елементів, які є більшого розміру та меншої концентрації на одиницю об'єму, стосовно утворень у об'ємі матеріалу. Це значно погіршує фізико-механічні і теплофізичні властивості композитів, що підтверджено також дослідженнями теплостійкості КМ (рис. 2.6). Встановлено монотонне зниження теплостійкості із зростанням концентрації пластифікаторів. Відомо, що теплофізичні властивості реактопластів збільшуються із підвищенням ступеня зшивання, який суттєво залежить від температури формування полімерів [139]. Однак, навіть при високих температурах зшивання (393...413К) композити затверджуються не повністю, а просторова сітка матриці є термічно лабільною.

У процесі повторного нагрівання тривимірних полімерів та одночасного прикладання навантаження частина фізичних зв'язків, що утворюють сітку, руйнуються. При цьому одночасно формуються нові зв'язки, кількість яких з підвищенням температури зростає. Отже, при повторному нагріванні температура склування зміщується у область більших температур, збільшується кількість зв'язків, а, отже, зростає і теплостійкість епоксидних матеріалів. Однак, введення пластифікаторів у епоксидний зв'язувач спричиняє утворення бар'єру до фізичної взаємодії між макромолекулами зв'язувача. Це зменшує ступінь зшивання композитів, що позначається на абсолютних значеннях теплостійкості матеріалів.

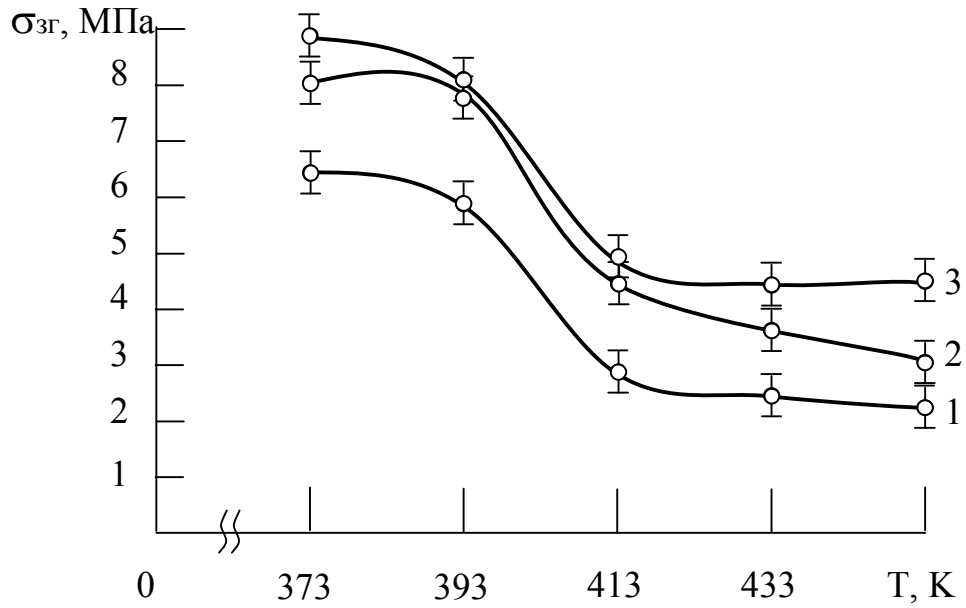


Рис. 2.5,а. Залежність руйнівного напруження при згинанні КМ від температури зшивання при співвідношенні “епоксидна смола – пластифікатор” (2:1): 1 – (ЕД-20+ПДЕА-4); 2 – (ЕД-20); 3 – (ЕД-20+ПЕ-220).

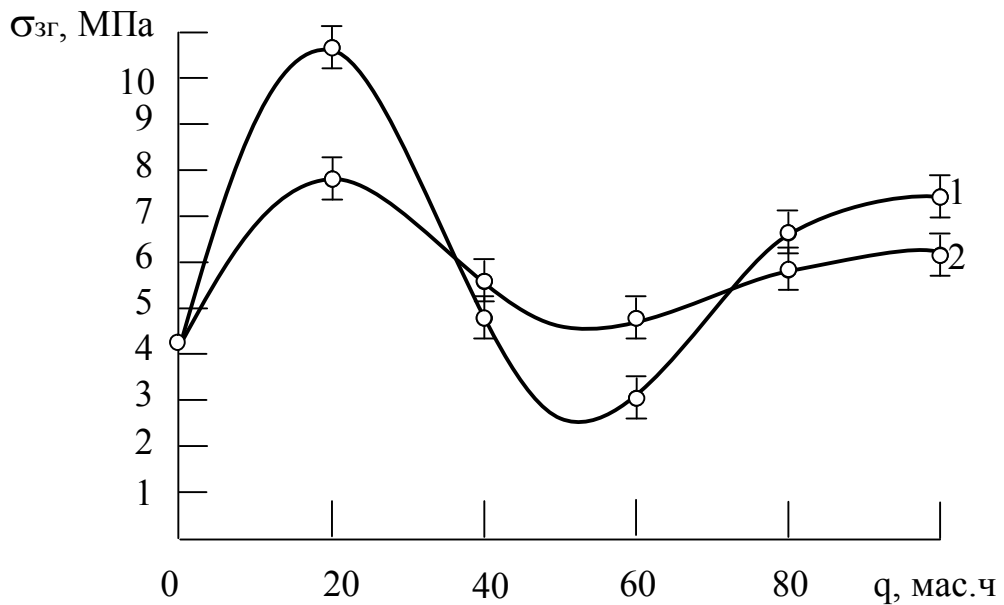


Рис. 2.5,б. Залежність руйнівного напруження при згинанні КМ від вмісту пластифікаторів при температурі полімеризації $T=413\text{K}$: 1 – (ЕД-20+ПДЕА-4); 2 – (ЕД-20+ПЕ-220).

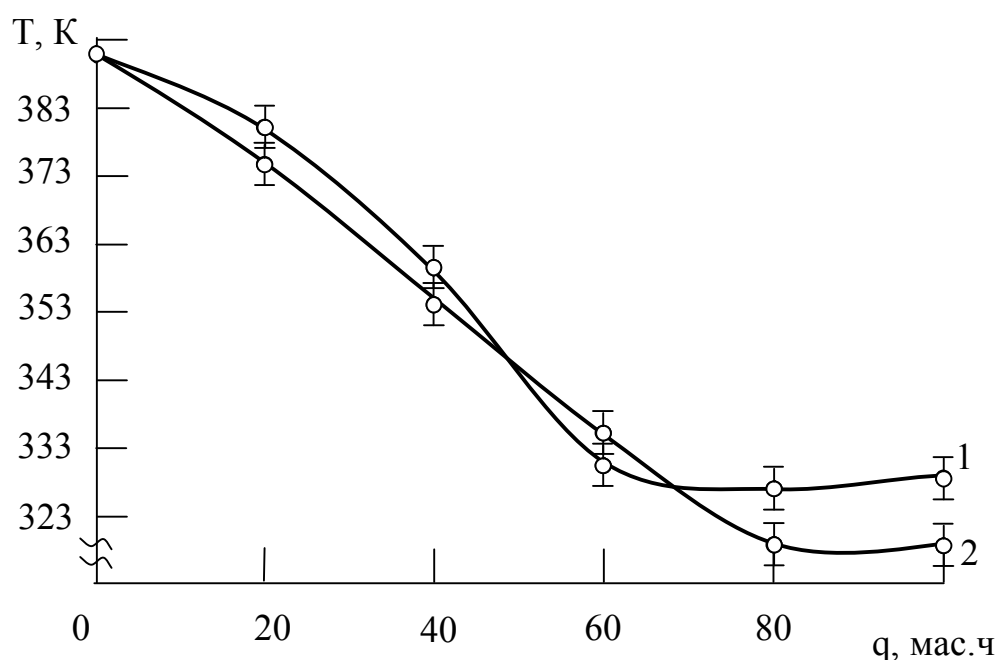


Рис. 2.6. Вплив вмісту пластифікаторів на теплостійкість КМ: 1 – (ЕД-20+ПДЕА-4); 2 – (ЕД-20+ПЕ-220).

Гальмування релаксаційних процесів на певних стадіях затверджування олігомерів впливає на теплофізичні, фізико-механічні властивості, а також на величину залишкових напружень у КМ. У роботі встановлено взаємозв'язок між впливом концентрації пластифікаторів на зміну руйнівного напруження при згинанні, теплостійкості та залишкових напружень у епоксидних композитах. Доведено, що характер кривої зміни залишкових напружень від вмісту пластифікуючих добавок корелює із кривою зміни руйнівного напруження при згинанні (рис. 2.5, рис. 2.7). При цьому закономірності зміни теплостійкості при зростанні концентрації пластифікаторів підтверджують вищеписаний механізм перебігу фізико-хімічних процесів під час зшивання матеріалу. З отриманих даних можна зробити висновок, що перебіг процесів формування покриттів на основі пластифікованих олігомерних систем відбувається ступінчасто, через стадію утворення надмолекулярних структур [134]. Кількість стадій залежить від структури молекул олігомерів та від фізичної природи і концентрації пластифікаторів у матеріалі. При формуванні епоксидних композитів, які містять

пластифікатори при концентрації до 20мас.ч. на 100мас.ч. ЕД-20, значна частина активних центрів (бокових груп, сегментів) пластифікаторів і епоксидного олігомера беруть участь в утворенні надмолекулярних структур, характер яких залежить від природи металевої основи, умов полімеризації і товщини покриттів. Авторами встановлено, що на початковій стадії структуроутворення епоксидних покриттів на межі з металевою основою формуються фібрилярні структури і незначна кількість глобулярних утворень, причому полімеризація відбувається, в основному, всередині надмолекулярних утворень [140]. Наступна стадія пов'язана зі збільшенням кількості глобул та утворенням хімічних зв'язків між ними.

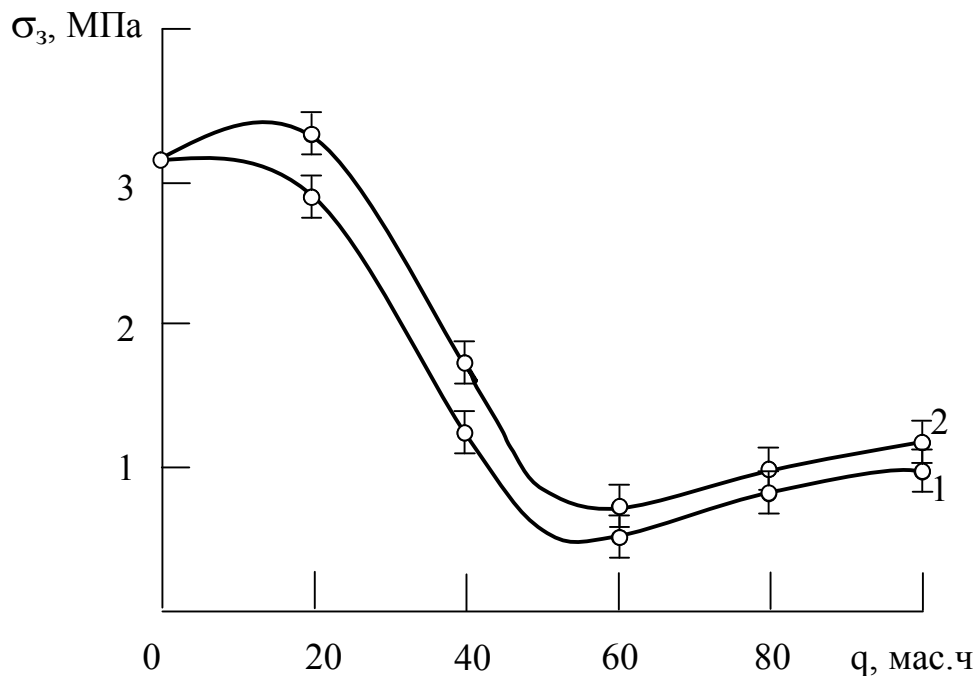


Рис. 2.7. Вплив вмісту пластифікаторів на залишкові напруження у КМ при температурі полімеризації $T=413\text{K}$: 1 – (ЕД-20+ПДЕА-4); 2 – (ЕД-20+ПЕ-220).

Експериментально встановлено, що величина залишкових напружень у КМ залежить від концентрації пластифікаторів у системах (рис. 2.7). Це пояснюють зміною тривалості індукційного періоду і швидкості полімеризації залежно від структури композитів та концентрації пластифікаторів. Експериментально встановлено, що при збільшенні концентрації пластифікуючих добавок полімеризація КМ

супроводжується інтенсивним випаровуванням макромолекул пластифікаторів. Дані процеси, у свою чергу, призводять до зменшення конформаційного набору макромолекул у матриці, зростання пористості КМ, що позначається на їхніх експлуатаційних характеристиках.

З метою визначення стехіометричного співвідношення між концентрацією зв'язувача та твердника у роботі проведено дослідження теплофізичних і фізико-механічних властивостей КМ при різному вмісті поліетиленполіаміну. Результати експериментальних випробувань показують, що оптимальний вміст твердника у системі “епоксидна смола – пластифікатор” (як пластифікатор використано полієфір ПЕ-220 у співвідношенні 5 : 1) становить 12...14мас.ч. на 100мас.ч. епоксидної смоли ЕД-20 (рис. 2.8). Отримані результати дозволяють стверджувати, що у термічному зшиванні ($T=413\pm 2K$), в основному, беруть участь макромолекули епоксидної смоли. У той же час молекули ПЕ-220 виконують функції пластифікуючих добавок і, лише незначна їх кількість може взаємодіяти з твердником.

Методом ІЧ-спектроскопії підтверджено, що взаємодія макромолекул зв'язувача здійснюється шляхом утворення водневих зв'язків, так як виникає смуга поглинання в області 3620cm^{-1} , характерна для гідроксильних груп, які утворюють водневі зв'язки з карбонільними групами [77]. Крім того, зміщення смуги коливання карбонільних груп епоксидного композиту у бік менших частот на 20cm^{-1} порівняно з місцезнаходженням даної смуги поглинання епоксидної смоли свідчить про участь у взаємодії карбонільних груп полієфіру ПЕ-220. Дані результати показують, що, порівняно з макромолекулами епоксидної смоли, участь у зшиванні приймає ще й незначна кількість молекул пластифікатора. Це значно поліпшує когезійні властивості епоксидних композитів [136-142].

З метою поліпшення ефекту пластифікації, що полягає у інтенсивнішому формуванні надмолекулярних структур, які є центрами гелеутворення, та з метою зменшення дефектів структури при зшиванні і кількості пор використано два пластифікатори (ПДЕА-4 і ПЕ-220). Досліджено фізико-механічні і теплофізичні властивості КМ на основі епоксидної

смоли та обох пластифікаторів. Методом математичного планування експерименту встановлено оптимальний вміст пластифікуючих олігомерів та температуру формування КМ. Проведено повний факторний експеримент 2^3 . Як незалежні змінні (фактори) експерименту вибрано:

X_1 – вміст пластифікатора ПДЕА-4, q , мас.ч.

X_2 – вміст пластифікатора ПЕ-220, q , мас.ч.

X_3 – температура полімеризації, T , К.

Вміст пластифікаторів у композиції змінювали у межах: 10...50мас.ч. на 100мас.ч епоксидного олігомера. Температуру зшивання змінювали у межах: 393...433К з кроком $\Delta T=10$ К. Затверджували КМ поліетиленполіаміном при вмісті 13мас.ч. на 100мас. ч. діанової смоли ЕД-20.

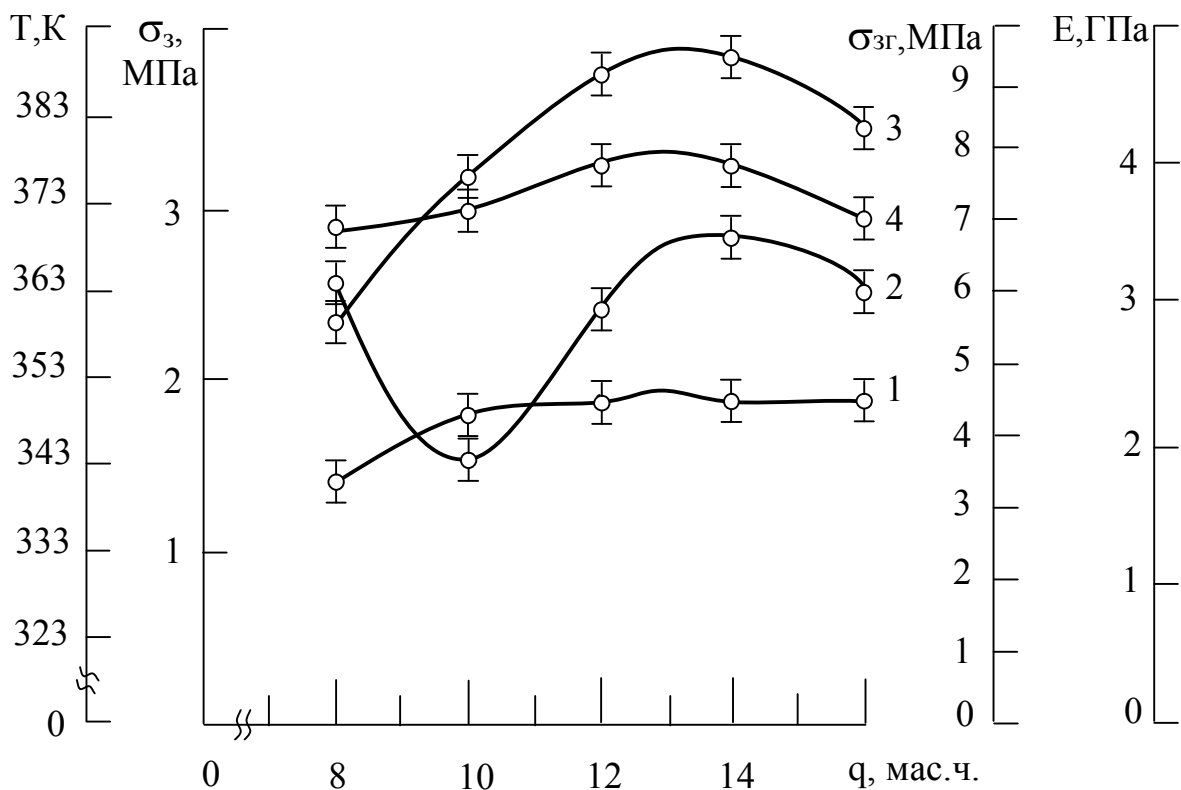


Рис. 2.8. Залежність властивостей КМ від вмісту твердника: 1 – теплостійкість (T); 2 – залишкові напруження (σ_3); 3 – руйнівне напруження при згинанні ($\sigma_{зг}$); 4 – модуль пружності при згинанні (E).

Відповідно до матриці планування досліджували 15 складів композиції. Кожен дослід має три паралельних визначення. За

отриманими експериментальними даними визначали коефіцієнти рівняння регресії:

$$Y = 1,93 + 0,02X_1 - 0,12X_2 + 0,23X_3 - 0,75X_1^2 - 0,6X_2^2 + 0,07X_3^2 - 0,04X_1X_2 - 0,41X_1X_3 + 0,04X_2X_3 + 0,01X_1X_2X_3$$

При табличному значенні критерію Стьюдента $t_{0,05} = 2,042$ відкидали незначущі коефіцієнти, внаслідок чого рівняння набуло вигляду:

$$y = 1,93 + 0,23x_3 - 0,75x_1^2 - 0,6x_2^2 - 0,41x_1x_3$$

Адекватність отриманої математичної моделі перевіряли за критерієм Фішера [118]. Встановлено, що модель є адекватною. Найбільшим значущим фактором є температура полімеризації КМ, позаяк коефіцієнт при x_3 є найбільшим за абсолютною величиною. Фактори x_1 та x_2 виявились менш значущими. Враховуючи, що вибраний вміст пластифікаторів відповідає оптимальним показникам теплофізичних і фізико-механічних властивостей, доцільно залишити вміст пластифікаторів у зв'язувачі та температуру полімеризації КМ на встановленому рівні.

Отже, встановлено оптимальний вміст інгредієнтів та технологічні режими формування пластифікованої епоксидної матриці. Для отримання матеріалу з поліпшеними фізико-механічними і теплофізичними властивостями композицію слід формувати при температурі $T=413\pm 2K$ у такому складі:

- епоксидний діановий олігомер марки ЕД-20 – 100мас.ч.;
- пластифікатори:
 - полідіетилакрилат ПДЕА-4 – 20мас.ч.;
 - поліефір ПЕ-220 – 10мас.ч.;
- твердник поліетиленполіамін – 13мас.ч.

Враховуючи те, що сучасною промисловістю ставляться високі вимоги до реологічних, адгезійних, фізико-механічних і теплофізичних властивостей олігомерної матриці, важливим було проведення досліджень зміни температурних характеристик у часі при твердненні пластифікованого зв'язувача. Отримані дані можуть опосередковано свідчити про зміну реологічних властивостей композиту. Припускали, що вказані характеристики будуть покращені за рахунок поліпшення адсорбційних властивостей матриці до металевої основи.

Експериментально доведено, що введення у епоксидний олігомер комбінованого пластифікатора на основі суміші олігомерів ПЕ-220 і ПДЕА-4 при оптимальному вмісті забезпечує поєднання високих показників фізико-механічних і задовільних теплофізичних властивостей полімерної матриці (рис. 2.8). На наступному етапі дослідження експериментально встановлено, що витримка пластифікованої епоксидної смоли при концентрації інгредієнтів “епоксидна смола – поліефіролігодіефіракрилат – поліефір” як 10:2:1 за нормальних умов формування зумовлює підвищення температури суміші олігомерів. Такі екзотермічні ефекти вказують на інтенсивний перебіг процесів структуроутворення у зв’язувачі. Встановлено, що температура композиції протягом $\tau=3...5$ хв. після гідродинамічного суміщення компонентів збільшується з $T=293\text{K}$ до $T=303...308\text{K}$. Отримані результати можна пояснити наступним. Відомо, що прояв сил міжмолекулярної взаємодії у олігомерах приводить до виникнення молекулярних агрегатів, асоціатів та інших видів надмолекулярних структурних утворень [134]. Дослідження методом електронної мікроскопії властивостей зв’язувача у зшитому стані при різних концентраціях пластифікаторів вказують на те, що при оптимальному вмісті добавок внаслідок перерозподілу міжмолекулярних сил відбувається активація макромолекул. Встановлено, що у цьому випадку формується система з глобулярною структурою, що має енергетично вигідніший стан з точки зору термодинамічної сумісності компонентів. При подальшому формуванні матеріалу після введення твердника відбувається інтенсивніший перебіг процесів структуроутворення з виникненням флуктуаційної тиксотропної сітки зв’язувача. Експериментально доведено, що введення пластифікаторів приводить до підвищення показників фізико-механічних і теплофізичних властивостей пластифікованої матриці на 18...25%, а також до покращення реологічних характеристик даного матеріалу на 13...25% відносно вихідного епоксидного олігомера. Крім того, слід зазначити, що у досліджуваних системах можуть виникати як агрегати, так і асоціати флуктуаційної природи. За результатами дослідження,

що наведені у працях Л.Сперлінга, можна стверджувати, що асоціація структурних флуктуацій може відбуватися внаслідок дифузійних процесів, які регулюють силами міжмолекулярної взаємодії [143]. При підвищенні температури композиції до $T=393\text{K}$ і вище показано, що утворені асоціати руйнуються [144]. У зв'язку з цим припускали, що у процесі витримки пластифікованої матриці протягом $\tau=30\dots 40\text{хв.}$ при нормальних умовах відбувається часткове руйнування асоціатів макромолекул.

Результати дослідження дозволяють описати модель формування епоксидних композитів, що охоплює різносторонній підхід до аналізу процесів структуроутворення КМ як з точки зору фізико-хімії полімерів, так і з позиції підбору кількісних параметрів інгредієнтів композиції та технологічних режимів її полімеризації. Механізм даної моделі ґрунтується на двох взаємопов'язаних засадах:

- обмеження молекулярної рухливості зв'язувача поверхнею основи внаслідок адсорбційної здатності макромолекул олігомерів;
- підвищення молекулярної рухливості зв'язувача за рахунок пластифікації епоксидної смоли.

Ефект вибіркової адсорбції низькомолекулярних речовин поверхнею основи призводить до утворення адсорбційного шару, структура якого характеризується наявністю фібрилярних і глобулярних надмолекулярних утворень. При цьому обмеження молекулярної рухливості поверхнею основи макроланцюгів олігомерів нівелюється ефектом пластифікації епоксидного зв'язувача. Встановлено, що надлишкова кількість пластифікаторів випаровується з гетерогенних систем під час температурної полімеризації. Це спричиняє до зміни структурних утворень у поверхневих шарах КМ, внаслідок чого формуються глобулярні структури значно більших розмірів, порівняно з елементами у віддалених від поверхні шарах. При цьому формується композит зі значною кількістю пор та дефектів у структурі, що спричиняє суттєве зниження теплофізичних і фізико-механічних характеристик епоксидних композитів.

Отже, на основі експериментальних досліджень з використанням методу математичного планування експерименту розроблено епоксикомпозитний матеріал з підвищеними показниками фізико-механічних і теплофізичних властивостей, який доцільно використовувати у вигляді зв'язувача для КМ і захисних покриттів на їх основі. Оптимальний підбір інгредієнтів у пластифікованій композиції та прогнозоване управління процесами структуроутворення за рахунок експериментально встановлених температурних режимів зшивання забезпечує створення полімерної матриці з поліпшеними водночас реологічними і когезійними властивостями. Науково-обґрунтований підхід до поєднання властивостей пластифікованого зв'язувача з дисперсними і волокнистими наповнювачами, які мають різну кінетичну, термодинамічну, хімічну та магнітну активність, дозволить у подальшому формувати епоксикомпозити і покриття на їх основі з підвищеними експлуатаційними характеристиками.

2.2. Наповнювачі для епоксикомпозитних матеріалів: властивості, фізична природа і хімічна активність

Введення наповнювачів у полімерні матеріали зумовлює появу різних видів хімічної та фізичної взаємодії, яка виникає на межі поділу фаз “полімер-наповнювач”. Природа таких явищ суттєво залежить від хімічної активності наповнювача, характеристик топології його поверхні, яка суттєво впливає на властивості матеріалу та їх зміну у процесі експлуатації. Одним з важливих факторів, які впливають на формування зовнішніх поверхневих шарів (ЗПШ) у матриці є магнітні властивості наповнювача. Тому, у дослідженні впливу природи і топології поверхні таких наповнювачів на структуру та фізико-механічні властивості КМ використано:

- ферит марки 1500НМЗ, коричневий шлам, газова сажа (феромагнетики);
- оксид хрому зелений (ГОСТ 2912-79), оксид міді, карбід бору (парамагнетики);
- оксид алюмінію (ТУ 6-09-426-75), технічний графіт (ГОСТ 5420-74), карбід кремнію (діамагнетики).

Дисперсні наповнювачі характеризуються високою міцністю, твердістю та високим модулем пружності [34]. Зазначимо, що для поліпшення фізико-механічних властивостей композитів використовували наповнювачі з дисперсністю від 5...10 до 60...65мкм.

Коричневий шлам, як доступний та структурноактивний наповнювач, вводили з метою здешевлення композиції та збільшення адсорбційної взаємодії на межі фаз “полімер-наповнювач”, за рахунок значної кінетичної, хімічної і магнітної активності дисперсних часток. Коричневий шлам складається з суміші оксидів (мас.%): оксид заліза – 46...48, оксид алюмінію – 7...9, оксид кремнію – 12...14, оксид кальцію – 18...21, оксид магнію – 1...2, оксид титану – 4...7, оксид ванадію – 1,5...2,5, оксид олова – 0,9...1,6, оксид барію – 0,7...1,0, інші оксиди – до 100 мас.%.

Характерною ознакою вибраних наповнювачів є наявність на їхній поверхні гідроксильних груп, які є хімічно-активними відносно епоксидного зв'язувача [122]. Гідроксильні групи та інші активні центри на поверхні наповнювача, що мають підвищену адсорбційну і каталітичну активність, можуть блокуватися адсорбованими молекулами води, яка негативно впливає на адгезію епоксидних смол, перешкоджає утворенню хімічних і фізичних зв'язків між поверхнею наповнювача та полімером, спричинюючи зниження когезійної міцності КМ. Тому з метою вилучення адсорбованих молекул води та інших домішок проводили очищення дисперсних наповнювачів методом ультразвукового оброблення у водному розчині з наступним просушуванням при температурі $T=473\pm 2\text{K}$ протягом трьох годин.

Для встановлення міжфазової взаємодії компонентів систем є необхідність врахування магнітних властивостей дисперсних часток. Крім того, відомо, що від кількості активних центрів на поверхні дисперсних часток залежать адсорбційні властивості і перебіг дифузійних процесів на межі поділу фаз [26, 51]. При цьому змінюються умови міжфазової взаємодії у ЗПШ. Тому, методом ІЧ-спектроскопії досліджували механізм утворення хімічних зв'язків у КМ, наповнених мінеральними частками різної фізичної природи.

Аналіз ІЧ-спектрів КМ, наповнених дисперсними частками оксиду алюмінію вказує на наявність взаємодії з утворенням зв'язків між зв'язувачем та активними центрами на поверхні наповнювача. Показано, що введення у реакційноздатну систему часток оксиду алюмінію (20мас.ч. на 100мас.ч. олігомера ЕД-20) забезпечує зменшення інтенсивності смуги поглинання -СН₂-груп з $D/D_{3548} = 0,33$ (для епоксидної матриці) до $D/D_{3548} = 0,58$ та зміщення її максимуму на 78см^{-1} у бік більших хвильових чисел (рис. 2.9, табл. 2.4). Водночас зазначимо, що суттєве зміщення даної смуги поглинання у бік більших хвильових чисел і зменшення її інтенсивності відмічено також при введенні у зв'язувач часток SiC і фериту, а при наповненні матеріалів карбідом бору при такому ж вмісті часток на ІЧ-спектрах КМ цієї характеристичної смуги не було виявлено. Отримані результати можна пояснити тим, що введення у зв'язувач часток забезпечує додаткове зшивання матриці у ЗПШ навколо наповнювача.

Збільшення на ІЧ-спектрах КМ ширини смуги поглинання -СН₂-груп з $b = 10,0\text{см}^{-1}$ (для вихідної епоксидної матриці) до $b = 1,95\dots 2,00\text{см}^{-1}$ свідчить про існування широкого спектру накладання смуг поглинання. Очевидно, у цьому випадку при введенні дисперсних часток відбувається руйнування -СН-груп з утворенням додаткових -С-Н-зв'язків. Крім того, відомо, що зміщення смуги поглинання свідчить про утворення зв'язків між групами олігомера і активними центрами на поверхні наповнювача [77]. Доведено виникнення нових асоціатів по НН-Н зв'язках у ЗПШ при введенні вказаних часток [78].

Спостерігали суттєве зміщення смуги поглинання при $\nu = 2968\text{см}^{-1}$ у бік менших хвильових чисел на 48см^{-1} при введенні часток оксиду алюмінію. Відбувається зменшення абсолютного значення відношення з $D/D_{3548} = 10,83$ (для вихідної матриці) до $D/D_{3548} = 10,42$, а ширина піка відповідно збільшилась з $b = 3,50$ до $b = 3,70\text{см}^{-1}$. Це доводить, що участь у реакціях з активними центрами на поверхні дисперсних часток Al₂O₃ беруть участь -С-Н-групи, групи метилового радикалу (-СН₃-С) та гідроксильні групи (табл. 2.4).

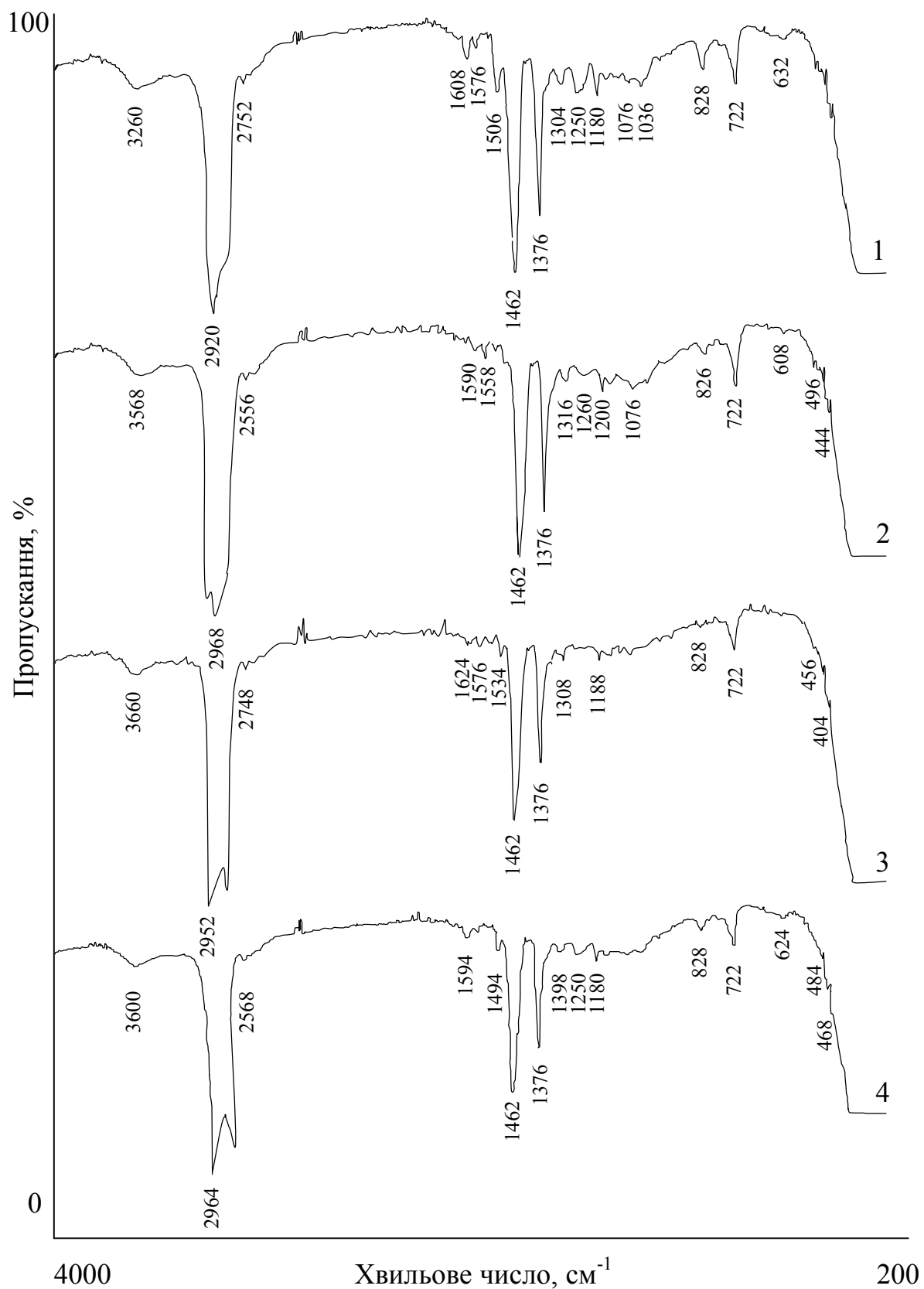


Рис. 2.9. ІЧ-спектри КМ, наповнених: 1 – оксид алюмінію; 2 – карбід кремнію; 3 – карбід бору; 4 – ферит.

Таблиця 2.4

Характеристичні смуги поглинання і параметри їх інтенсивності за ІЧ-спектральним аналізом епоксикомпозитів

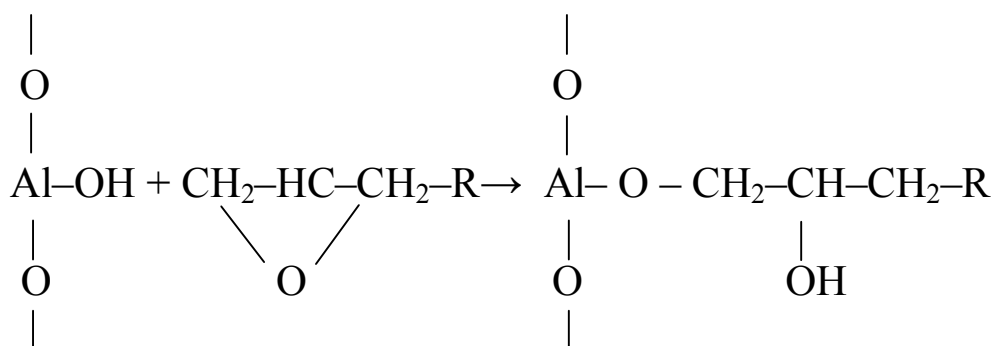
Характеристики смуги для епоксидної матриці				Al ₂ O ₃			SiC			B ₄ C			Ферит		
Група	ν , см ⁻¹	D / D ₃₅₄₈	b, см ⁻¹	D / D ₃₅₄₈	b, см ⁻¹	Змі- щення, см ⁻¹	D / D ₃₅₄₈	b, см ⁻¹	Змі- щення, см ⁻¹	D / D ₃₅₄₈	b, см ⁻¹	Змі- щення, см ⁻¹	D / D ₃₅₄₈	b, см ⁻¹	Змі- щення, см ⁻¹
Валентні коливання -C-H ₂ -груп	554 (сл.)	0,33	1,00	0,58	1,95	78←	0,21	0,40	54←	–	–	–	0,46	2,00	70←
○-NH ₂ (первинні аміни)	722 (сер.)	2,45	2,00	2,50	2,10	0	2,83	1,70	0	1,63	1,10	0	2,17	1,45	0
-NH-маятникові коливання	828 (сер.)	1,38	1,65	1,50	1,30	0	0,46	0,95	2→	0,17	0,20	0	0,83	1,20	0
Колив. бензольного кільця + валентні колив. -C-N-зв'язків	1036 (сл.)	0,42	0,80	0,46	0,65	0	–	–	–	–	–	–	–	–	–

Валентні колив. (-CH-OH-) і (-C-N-) зв'язків	1080 (сл.)	0,42	0,65	0,29	0,60	4→	0,50	0,85	4→	-	-	-	-	-	-
(-CH-NH ₂ -) первинні аміни + (-CH ₂ -NH-CH ₂ -) вторинні аміни	1180 (сер.)	1,33	0,90	1,46	0,90	0	0,33	0,90	20←	0,42	0,30	8←	0,92	0,80	0
○-NH ₂ (первинні аміни) і -OH-деформаційні коливання	1248 (сер.)	1,25	1,45	1,46	1,50	2←	0,42	1,20	12←	-	-	-	0,83	1,40	2←
○-NH-R (вторинні аміни) і OH-деформаційні коливання	1310 (сл.)	0,79	1,00	0,88	1,10	6→	0,50	1,00	6←	0,42	9,0	2→	0,58	1,00	10←
Деформ. колив.-CH- і -OH-груп + вал. колив. (-CH ₃ -C-) групи	1376	7,17	1,70	7,50	1,60	0	8,17	1,65	0	5,92	1,45	0	6,83	1,50	0
Коливання зв'язків бензольного кільця	1462	1,03	1,80	10,0	1,45	0	10,79	2,50	0	8,83	2,50	0	9,83	2,35	0
-NH- деформ. колив. + утворюються вторинні	1510 (сер.)	2,13	1,00	1,79	2,10	4→	-	-	-	0,67	0,30	0	1,00	1,40	16→

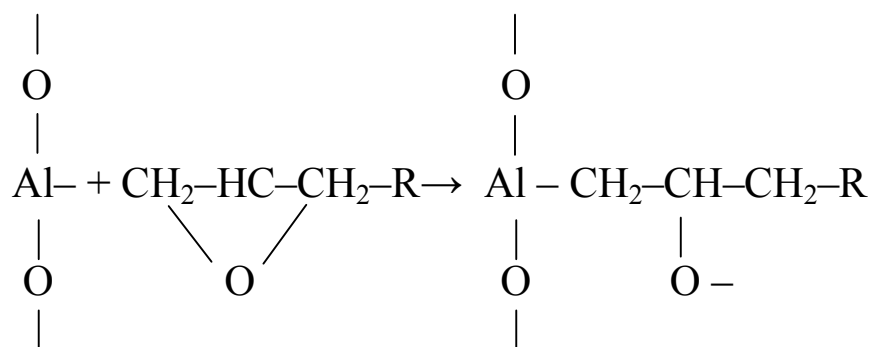
аміни: $-\text{CH}_2\text{-NH-CH}_2-$, $-\text{CH-NH-CH-}$ і O-NH-R																
Деформаційні коливання $-\text{NH-груп}$	1580 (сл.)	0,50	0,60	0,63	0,30	4→	0,38	0,70	10←	0,29	0,50	4→	0,67	0,80	14←	
Утворюються первинні аміни: $-\text{CH}_2\text{-NH}_2-$ і $-\text{CH-NH}_2-$	1608 (сер.)	1,00	0,70	1,17	0,75	0	–	–	–	0,17	0,60	6←	–	–	–	
Вал. колив. $-\text{C-C-}$ і $-\text{CN-}$ зв'язків	1648 (сл.)	0,42	0,20	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	
Вал. колив. $-\text{C-H}_2-$, $-\text{C-H-}$ груп, радикалу ($-\text{CH}_3\text{-C-}$) і $-\text{OH-груп}$	2968 (с.)	10,8	3,50	10,4	3,70	48→	10,50	3,50	0	11,5	3,70	16→	1,07	3,50	4→	
Валентні коливання $-\text{OH-груп}$	3548 (сер.)	1,00	4,00	1,00	3,35	12←	1,00	3,00	2←	1,00	3,60	12←	1,00	3,40	52←	

Примітка. Стрілками позначено зміщення (ліворуч і праворуч) смуги поглинання відносно розташування аналогічної смуги у ІЧ-спектрах полімерної матриці.

Підтвердженням участі у реакціях міжфазової взаємодії груп -ОН є зміщення смуги при хвильовому числі $\nu = 3548\text{см}^{-1}$ на 12см^{-1} у бік високочастотної області і зменшення її ширини з $b = 4,00$ до $b = 3,35\text{см}^{-1}$. На основі аналізу отриманих результатів дослідження встановлено, що введення часток оксиду алюмінію приводить до додаткової взаємодії активних центрів на поверхні наповнювача з епоксидними та гідроксильними групами макромолекул зв'язувача. Процес взаємодії епоксидолігомера з активними центрами на поверхні оксиду алюмінію супроводжується зменшенням кількості епоксидних і водночас збільшенням гідроксильних груп [44]:



Крім того, гідроксильні групи можуть не утворюватися (а їх кількість при структуроутворенні КМ, навпаки, буде зменшуватись) коли, взаємодія відбуватиметься за такою схемою:



Аналіз ІЧ-спектрів КМ, наповнених карбідом кремнію, свідчить, що введення часток SiC зумовлює зміщення смуги поглинання при частоті $\nu = 1180\text{см}^{-1}$ у область вищих частот на 20см^{-1} , а оптична густина смуги зменшується, стосовно аналогічної смуги на ІЧ-спектрах епоксидної матриці, з D/D_{3548}

= 1,33 до $D/D_{3548} = 0,33$. Це пов'язано із взаємодією активних центрів на поверхні часток карбіду кремнію з макромолекулами олігомера по зв'язках $-CN-$, внаслідок чого додатково утворюються первинні ($-CH-NH_2-$) і вторинні ($-CH_2-NH-CH_2-$) аміни. Також виявлено зміщення смуги поглинання $-OH$ -груп і первинних амінів при частоті 1248см^{-1} на 12см^{-1} у високочастотну область та значне зменшення її інтенсивності з $D/D_{3548} = 1,25$ до $D/D_{3548} = 0,42$. Це, очевидно, зумовлено участю у міжфазовій взаємодії гідроксильних груп. Також активується бензольне кільце до взаємодії з групою $-NH_2-$. Крім того, у КМ з'являється нова смуга поглинання з максимумом при хвильовому числі 1558см^{-1} , що свідчить про виникнення взаємодії між каталітично-активними центрами на поверхні наповнювача за рахунок заміщення атома вуглецю у зв'язку типу $\equiv C-O-C\equiv$. При цьому утворюється зв'язок типу $\equiv Si-O-C\equiv$.

При аналізі ІЧ-спектрів КМ з частками карбіду бору і фериту встановлено відсутність смуг поглинання при частотах $\nu = 1036$ і $\nu = 1080\text{см}^{-1}$, які присутні у спектрі епоксидного зв'язувача (рис. 2.9, табл. 2.4). Це можна пояснити конверсією коливань бензольних кілець ланцюгів і груп $-CH-OH$ -макромолекул внаслідок утворення навколо часток наповнювача у ЗПШ додаткових $\equiv C-N$ -зв'язків (табл. 2.4). Водночас у КМ з феритом спостерігали зміщення характеристичної смуги поглинання при хвильовому числі 1510см^{-1} у низькочастотну область на 16см^{-1} та зменшення її інтенсивності з $D/D_{3548} = 2,13$ (для епоксидної матриці) до $D/D_{3548} = 1,00$. Таке суттєве зміщення даної смуги поглинання і зменшення її відносної інтенсивності, на відміну від аналогічних характеристичних смуг при аналізі зразків КМ з іншими наповнювачами, свідчить про утворення додаткових хімічних зв'язків з утворенням вторинних амінів ($-CH_2-NH-CH_2-$ і $-CH-NH-CH-$) між активними центрами на поверхні фериту і $-CH$ -групами макроланцюгів олігомера. Значне зменшення інтенсивності смуги поглинання при $\nu = 2968\text{см}^{-1}$ на ІЧ-спектрах зразків КМ з феритом з $D/D_{3548} = 10,83$ до $D/D_{3548} = 1,07$ і її зміщення у область низьких частот на 4см^{-1} вказує на додаткове зшивання метилових радикалів ($-CH_3-C-$) і $-OH$ -груп з можливим утворенням подвійних $=C=O$ зв'язків [18].

У спектрі КМ з карбідом бору спостерігали зміщення цієї смуги у бік менших частот на 16см^{-1} , однак її інтенсивність збільшилась з $D/D_{3548} = 10,83$ до $D/D_{3548} = 11,54$. У цьому випадку можливе утворення водневих і -СН- зв'язків (про це свідчить зміщення смуги поглинання), так і руйнування -СН₂- та -СН₃-С- зв'язків, на що вказує збільшення оптичної густини смуги. Очевидно, внаслідок розривання зв'язків метилового радикалу, -СН₂- чи -СН-груп поліпшуються дифузійні процеси на межі поділу фаз, а, отже, збільшується амплітуда валентних коливань і, як наслідок, зростає інтенсивність смуги поглинання випромінювання при даній частоті.

Отже, методом ІЧ-спектроскопії встановлено ймовірний механізм міжфазової взаємодії між макромолекулами епоксидного зв'язувача і активними центрами на поверхні дисперсних часток різної фізичної природи. Зазначимо, що така взаємодія, в основному, відбувається на межі поділу фаз “епоксидний зв'язувач – дисперсний наповнювач” у ЗПШ навколо дисперсних часток. Саме ступінь зшивання матриці у ЗПШ і їх об'ємний відсоток у полімері визначає експлуатаційні характеристики КМ.

2.3. Дослідження впливу модифікування олігомерами наповнювачів на властивості композитів

Відомо, що поліпшення властивостей гетерогенних матеріалів досягали введенням у зв'язувач пластифікаторів, наповнювачів, а також модифікуванням часток олігомерними добавками [144]. Це забезпечує збільшення ступеня зшивання матриці у ЗПШ. Крім того, поліпшення властивостей досягали регулюванням режимів тверднення і структуроутворення КМ, що покращує хімічну і структурну однорідність матеріалу [145]. У цьому випадку на межі поділу фаз формуються ЗПШ різної товщини і ступеня зшивання. Керуючи цими процесами, можна регулювати експлуатаційні характеристики композитів. Тому значну увагу приділено дослідженню адсорбції олігомерів на поверхні наповнювачів [132-140]. Адсорбційна і адгезійна взаємодія олігомерних макромолекул з поверхнею дисперсного наповнювача призводить до змін умов перебігу дифузійних та

релаксаційних процесів у гетерогенних системах, що визначається такими факторами:

- кінетичною активністю та вмістом наповнювача;
- поверхневою енергією, топологією та дисперсністю часток;
- модифікуванням добавок та реологічними властивостями зв'язувача.

Однак, вивченню механізму структуроутворення у зв'язувачі при введенні модифікованих часток не приділено достатньо уваги. Практично відсутні роботи у напрямку дослідження фізико-хімічних процесів у ЗПШ матриці, що формуються навколо модифікованих олігомером наповнювачів. Аналіз зміни властивостей КМ під впливом теплового поля та при механічних навантаженнях, а також дослідження структури матеріалів дають можливість встановити перебіг дифузійних процесів при полімеризації і релаксації не тільки у модельних зразках, але й у реальних об'єктах. Змінюючи природу поверхні наповнювача шляхом температурного фізичного прививання олігомерів і враховуючи сумісний вплив інгредієнтів зв'язувача при їх адсорбції, можливо комплексно оцінити їхній вплив на формування ЗПШ у багатокомпонентних системах, що є актуальним як з наукової, так і з практичної точки зору. Це дасть змогу ціленаправлено регулювати експлуатаційні характеристики композитів.

У дослідженні використовували дисперсні наповнювачі, що різнилися за магнітними властивостями та активністю до епоксидної матриці. Зокрема, це феромагнетик – коричневий шлам (КШ), парамагнетик – CuO і діамагнетик – Al_2O_3 . Дисперсність добавок становила 63 мкм. Для поліпшення ступеня зшивання матриці модифікували дисперсні частки олігомерними компонентами. Як модифікатори для поліпшення термодинамічної сумісності компонентів гетерогенних систем вибрано інгредієнти олігомерного зв'язувача – епоксидна діанова смола ЕД-20, поліефір ПЕ-220 і ПДЕА-4.

Враховуючи результати дослідження зміни властивостей КМ при пластифікації зв'язувача (п. 2.1), припускали, що, модифікуючи поверхню наповнювача інгредієнтами матриці, можливо досягти додаткового поліпшення фізико-механічних і

теплофізичних властивостей композитів. Виходячи з вищенаведеного, наступним етапом було дослідження впливу модифікованого наповнювача на властивості КМ. Фізичне модифікування проводили за рахунок попереднього апретування дисперсних часток інгредієнтами зв'язувача. На початковому етапі вводили частки у епоксидну смолу чи пластифікатор і перемішували композицію без твердника протягом часу $\tau=4...5$ хв. Надалі на фільтрувальний папір наносили композицію з мінімально можливою товщиною шару, яка становила $h=80...100$ мкм. Наступним етапом було термооброблення часток наповнювача з метою формування фізичних зв'язків на межі поділу фаз і видалення надмірної кількості модифікатора. Ваговим методом встановлено, що вміст модифікаторів на поверхні дисперсних часток становить $8...12$ мас.ч. на 100 мас.ч. дисперсного наповнювача. Подальше термічне оброблення наповнювача при $T=353\pm 2$ К протягом $\tau=30\pm 2$ хв. забезпечує збільшення адсорбції та взаємодії макромолекул олігомера з кінетично-активними центрами на поверхні часток. Припускали, що це забезпечить утворення додаткових фізичних зв'язків у ЗПШ.

Експериментально встановлено, що фізичне модифікування дисперсних часток епоксидною смолою з наступним їх термообробленням забезпечує підвищення показників фізико-механічних і теплофізичних властивостей КМ на $15...25\%$ залежно від хімічної та магнітної природи наповнювача (табл. 2.5). При цьому зауважимо, що модифікування наповнювача олігомерами ПДЕА-4 і ПЕ-220 призводить до зниження показників фізико-механічних і теплофізичних властивостей досліджуваних КМ на $30...50\%$.

Отримані результати можна пояснити наступним. Модифікування (апретування) наповнювача забезпечує фізичне прививання макромолекул олігомера до кінетично-активних центрів на поверхні дисперсних часток. Подальше термічне оброблення модифікованих часток забезпечує поліпшення адсорбційної здатності олігомера, що приводить до збільшення фізичної взаємодії на межі поділу фаз. При проходженні даного етапу технологічного процесу формування композиції

відбувається утворення “м’яких” ЗПШ, які характеризуються конформаційним набором макромолекул, що забезпечує достатню рухливість сегментів макромолекул у об’ємі композиції. Відомо, що введення часток у композицію залежно від вмісту полярних груп олігомера зумовлює виникнення як адсорбційної взаємодії сил притягування, так і сил відштовхування [146]. Виходячи з цього, відповідно до хімічної природи модифікатора, у процесі гідродинамічного суміщення компонентів та наступного зшивання переважаючими факторами можуть бути або сили протягування, або сили відштовхування. Це підтверджено результатами експериментальних досліджень, наведеними у табл. 2.5. Використання модифікаторів ПЕ-220 і ПДЕА-4 призводить до блокування міжфазової взаємодії активних центрів на поверхні часток з макромолекулами епоксидного діанового олігомера. В результаті ступінь зшивання у ЗПШ зменшується, що погіршує когезійні властивості епоксикомпозитів. Механізм впливу модифікатора епоксидної смоли ЕД-20 можна пояснити з точки зору формування подвійного електричного шару у ЗПШ. Розглядаючи полярні макромолекули епоксидного олігомера, як домени, можна припустити, що вони взаємодіють з привитими ланцюгами “м’яких” ЗПШ за рахунок кулонівських сил і сил Ван-дер-Ваальса. Така фізична взаємодія приводить до формування подвійного електричного шару з різнойменних електричних зарядів. При цьому диполі пластифікованого зв’язувача дифундують у об’єм “м’яких” ЗПШ модифікатора. Підвищується ступінь зшивання матриці і, відповідно, покращуються фізико-механічні та теплофізичні властивості КМ. На наступному етапі формування матеріалу можливе створення “жорстких” ЗПШ. Ланцюги макромолекул пластифікуючих добавок перебувають на межі подвійного електричного шару. Дифузійне проникнення, за рахунок сил притягання, та адсорбційна взаємодія з утворенням фізичних зв’язків є важливими факторами, що пришвидшують міжфазові процеси і підвищують ступінь зшивання зв’язувача у адсорбційному шарі і у ЗПШ.

Таблиця 2.5

Вплив природи модифікатора на фізико-механічні і теплофізичні властивості епоксидних
КОМПОЗИТІВ

Властивості	Природа наповнювача												
	Матриця	CuO				КШ				Al ₂ O ₃			
		1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4
Залишкові напруження, σ_3 , МПа	2,75	2,73	0,70	0,85	3,36	1,91	1,21	1,01	1,63	1,76	0,53	1,10	2,23
Теплостійкість, Т,К	351	358	324	330	360	355	338	339	360	357	315	322	359
Руйнівне напруження при згинанні, $\sigma_{зг}$, МПа	38,4	45,1	28,4	29,7	59,5	41,2	39,5	36,6	59,2	40,2	35,1	37,9	53,4
Модуль пружності при згинанні, Е, ГПа	3,04	3,69	2,67	2,92	4,57	3,12	2,35	2,46	4,80	3,44	2,99	2,54	4,67

Примітка. 1 – композит з немодифікованими частками; 2 – композит з частками, модифікованими ПДЕА-4; 3 – композит з частками, модифікованими ПЕ-220; 4 – композит з частками, модифікованими ЕД-20. Вміст наповнювача – 80мас.ч. на 100мас.ч. зв'язувача (без врахування маси модифікатора).

Методами оптичної і електронної мікроскопії встановлено, що модифікування часток коричневого шламу епоксидною смолою призводить до зміни структуроутворення композитів у зв'язку з різною швидкістю перебігу фізико-хімічних процесів при полімеризації покриття на поверхні зразка зі сталі Ст.3 [147]. Показано, що введення у зв'язувач немодифікованого наповнювача КШ призводить до агрегації та нерівномірного розподілу часток на поверхні основи (показано стрілками на рис. 2.10,а). Оптичними дослідженнями встановлено існування на поверхні основи областей, у яких майже відсутні дисперсні частки. Процеси структуроутворення при зшиванні зумовлюють появу неоднорідностей структурної сітки полімера, що підвищує показники залишкових напружень у КМ, а, отже, погіршує їх когезійні властивості (табл. 2.5). При цьому введення у зв'язувач модифікованого епоксидною смолою КШ призводить до рівномірнішого розподілу часток на поверхні основи (рис. 2.10,б). Це забезпечує кращий перебіг процесів релаксації, що дозволяє знизити показники залишкових напружень покриттів на 15...17%, порівняно з композитами, що містять немодифіковані наповнювачі.

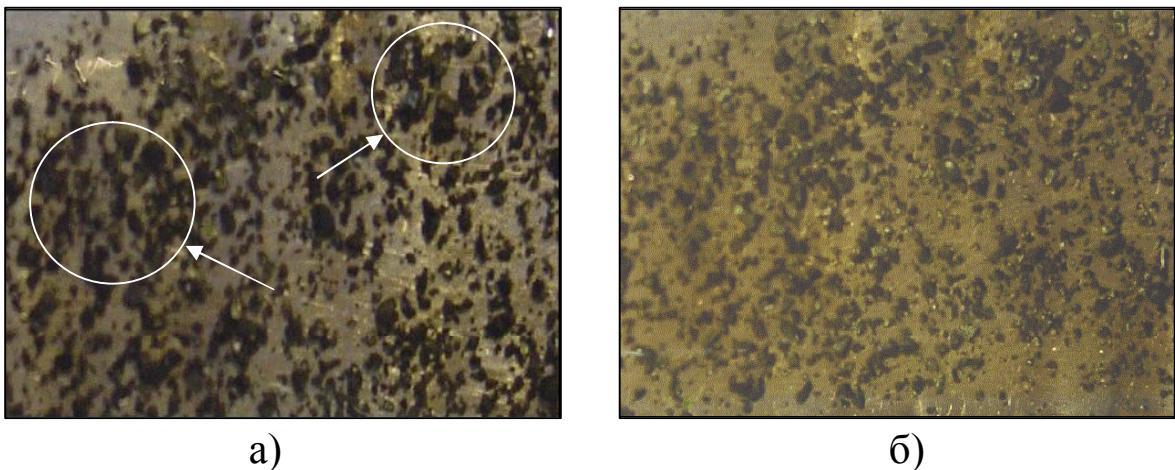


Рис. 2.10. Епоксидне покриття, наповнене необробленими (а) і модифікованими епоксидним олігомером (б) частками КШ. Стрілками позначено області агрегації дисперсних часток.

Крім того, збільшення ступеня зшивання матриці у ЗПШ досліджуваних матеріалів, порівняно з КМ, які містять

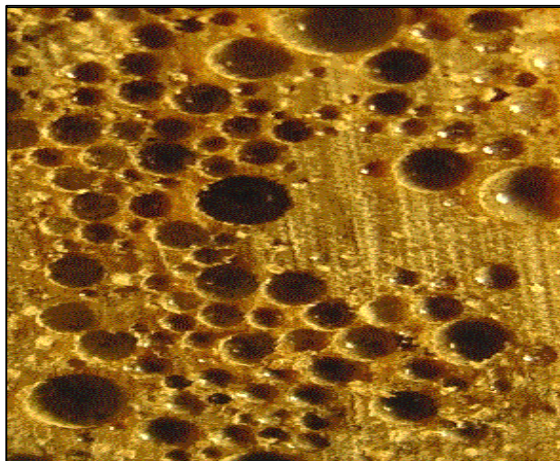
немодифіковані частки, забезпечує підвищення теплостійкості композитів (табл. 2.5). На наш погляд, формування “м’яких” ЗПШ навколо наповнювача в результаті фізичного модифікування під впливом теплового поля зумовлює рівномірніший розподіл наповнювача у матеріалі покриттів та збільшення, внаслідок цього, ступеня зшивання матриці на межі поділу фаз. Отже, попереднє прививання ланцюгів макромолекул епоксидного олігомера при фізичному модифікуванні попереджує агрегацію дисперсних часток у матриці, що поліпшує когезійні властивості матеріалів (рис. 2.10, табл. 2.5).

На основі результатів дослідження впливу модифікаторів на формування ЗПШ і, відповідно, когезійні характеристики КМ можна стверджувати, що при розробленні композитів з підвищеними експлуатаційними характеристиками необхідно враховувати рухливість макромолекул і концентрацію компонентів олігомерного зв’язувача. У результаті селективного впливу як модифікованої, так і немодифікованої поверхні дисперсної частки, макромолекули епоксидної смоли взаємодіють з її поверхнею. Це зумовлює зменшення молекулярної рухливості у ЗПШ. Дані процеси призводять до зменшення адсорбційної взаємодії пластифікаторів з поверхнею наповнювачів, а це зумовлює збільшення їхньої концентрації у ЗПШ. Збільшується їхня молекулярна рухливість, порівняно з рухливістю макромолекул у об’ємі композиції. Формуються “м’які” ЗПШ зі значною величиною золь-фракції та вільного об’єму. Водночас модифікування часток наповнювача призводить до зменшення конформаційного набору макромолекул композиції біля поверхні наповнювача, що зумовлює збільшення кількості фізичних зв’язків і зростання ступеня зшивання матриці.

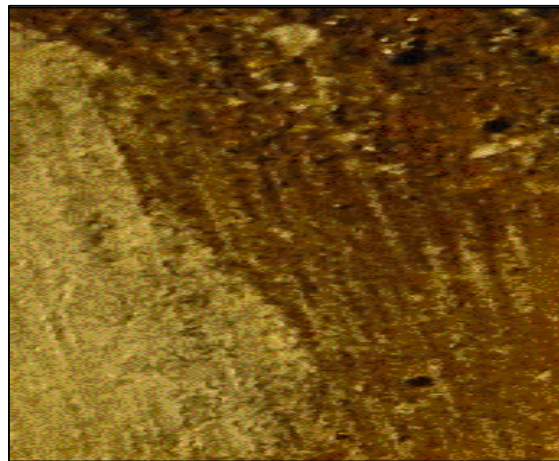
Доведено, що властивості гетерогенних композитів залежать від фізичного та хімічного зшивання сітки полімерної матриці, рухливості і конформаційного набору ланцюгів макромолекул олігомерного зв’язувача. Дані фактори, у свою чергу, визначаються як технологічними параметрами процесу формування матеріалу, так і вмістом компонентів олігомерного зв’язувача. Регулюючи склад інгредієнтів у системі, природу

модифікаторів і температурно-часові параметри полімеризації, можна направлено керувати властивостями композитів.

З метою вибору оптимального модифікатора і для підтвердження висловлених припущень на наступному етапі проведено експериментальні дослідження матеріалів з використанням методу електронної мікроскопії. Встановлено, що модифікування часток наповнювача пластифікатором ПЕ-220 призводить до утворення пор у матеріалі (рис. 2.11,а). У той же час введення КШ, модифікованого епоксидною смолою ЕД-20, приводить до формування КМ, де практично відсутні пори (рис. 2.11,б). Це додатково підтверджує висловлене вище припущення про те, що у наповнених гетерогенних системах з модифікованим наповнювачем інтенсивніше відбуваються процеси дифузії і хемосорбції макромолекул олігомерів на поверхні наповнювача з утворенням ЗПШ більшого об'єму. Це призводить до зміни характеру структуроутворення і швидкості релаксаційних процесів як при формуванні епоксикомпозитів, так і при їхній експлуатації.



а)



б)

Рис. 2.11. Мікрофотографії зламу епоксидних композитів, що містять модифіковані поліефіром ПЕ-220 (а) та епоксидною смолою ЕД-20 (б) частки КШ.

Як відомо, фізичні зв'язки, що формуються під час температурного прививання модифікаторів до поверхні дисперсних часток, руйнуються у тепловому полі при

температурах, які вищі за температуру склування КМ [67]. У процесі температурного зшивання внаслідок руйнування фізичних зв'язків відбувається випаровування надлишку полієфіру ПЕ-220. Такі процеси зумовлюють появу пор у об'ємі матеріалу і на його поверхні (рис. 2.11,а). Встановлено, що введення дисперсного наповнювача КШ, модифікованого епоксидною смолою ЕД-20, забезпечує формування композиту, який характеризується рівномірним розподілом дисперсних часток. Це зумовлює зменшення показників залишкових напружень і поліпшення фізико-механічних властивостей матеріалів (табл. 2.5). На основі приведених досліджень можна зробити наступні висновки.

Експериментально встановлено, що при формуванні епоксикомпозитних матеріалів, поряд із традиційними методами пластифікації і введення у матеріали активних наповнювачів, додаткового підвищення експлуатаційних характеристик гетерогенних систем досягають модифікуванням дисперсних часток компонентами зв'язувача. Результати дослідження показують, що властивості ЗПШ і ступінь зшивання матриці у них суттєво залежать від хімічної природи модифікаторів, а також від концентрації компонентів олігомерного зв'язувача. Встановлено, що при вибраних режимах формування матеріалів перспективним є модифікування дисперсних часток епоксидним олігомером з наступним їх термічним обробленням. Це дозволило забезпечити підвищення показників фізико-механічних та теплофізичних властивостей композитів на 40...65%. Наведені результати дослідження свідчать про те, що експлуатаційні характеристики КМ залежать від ступеня зшивання матриці у ЗПШ, керування властивостями яких досягали термічним обробленням, модифікуванням наповнювачів олігомерами та вибором активних до олігомерного зв'язувача дисперсних часток.

2.4. Кінетика тверднення епоксикомпозитів при ультрафіолетовому опроміненні

Сучасний рівень вимог, які поставлено промисловістю до експлуатаційних характеристик КМ, спонукає до пошуку

оптимального поєднання властивостей композитів та технології їх формування [138-140]. При цьому відомі режими формування не є достатньо ефективними через значні залишкові напруження, недостатню когезійну та адгезійну міцність, низьку корозійну тривкість отриманих КМ. Тому на теперішній час широкого використання набули методи модифікування наповнених матеріалів на попередній стадії формування зовнішніми енергетичними полями. Зокрема відомо, що перспективним, з наукової та практичної точки зору, є модифікування епоксидних композицій ультрафіолетовим опроміненням (УФО) [148]. Це відкриває принципово нові можливості у створенні нових композитів з підвищеними експлуатаційними характеристиками. Крім того, попередньо встановлено, що використання зв'язувачів, які містять пластифікатори, забезпечує формування КМ з поліпшеними когезійними властивостями (п. 2.1). Зауважимо, що цікавим у цьому плані для отримання КМ з поліпшеними властивостями є попереднє фізичне модифікування часток наповнювача інгредієнтами зв'язувача з наступним їх термічним обробленням (п. 2.3). Слід очікувати, що УФО епоксидних композицій, які містять модифіковані компонентами зв'язувача дисперсні частки наповнювачів, забезпечить поліпшення властивостей матеріалів [82, 148]. Виходячи з цього, цікавим є дослідження кінетики перебігу фізико-хімічних процесів при структуроутворенні опромінених епоксикомпозитів, що містять модифіковані інгредієнтами зв'язувача дисперсні частки наповнювачів.

На основі результатів дослідження, наведених у п. 2.3, дисперсні частки наповнювача фізично модифікували низькомолекулярним епоксидно-діановим олігомером ЕД-20. Ультрафіолетову активацію пластифікованого зв'язувача і епоксидних композицій проводили за допомогою розробленого ультрафіолетового випромінювача з використанням бактерицидної лампи ДРБ-8-1. Довжина хвилі ультрафіолетових променів становила 254нм, робоча напруга – 220В, частота струму – 50Гц, потужність – 15ВА. Тривалість опромінення композицій (без твердника) становила $t=20\pm 0,2$ хв. Наважка

опромінених композицій становила $m=200\pm 10$ г. Опромінювали композиції у тонкому шарі з товщиною $h=25\dots 30$ мм.

У роботі на основі розробленої методики досліджено величину і кінетику зміни екзотермічних ефектів у процесі зшивання КМ. Методика ґрунтується на дослідженні і кількісному оцінюванні теплових ефектів при структуроутворенні композитів. Температурно-часові параметри екзотермічних процесів розраховували на основі залежності зміни температури композиції від часу її тверднення. Вимірювали температуру композиції термоелементом, який вводили у суміш після гідродинамічного суміщення компонентів. Зазначимо, що після введення твердника витримували композицію на повітрі протягом часу $\tau=5\pm 0,1$ хв. з метою стабілізації температури, після чого у суміш вводили термоелемент. Дослідження здійснювали у атмосфері повітря. Величина наважки досліджуваного матеріалу складала $m=50\pm 0,1$ мг.

На основі результатів дослідження будували залежність зміни температури композиції від часу її тверднення. Після знаходження перетину дотичних до кривої залежності температури КМ від часу зшивання знаходили точку перегину температурно-часової кривої (А) (рис. 2.12). Дотичні будували з одного боку до вітки кривої на початковому етапі різкого зниження температури, а з іншого боку – до вітки кривої, яка характеризує період стабілізації температури у часі. Після знаходження точки (А) перетину дотичних будували її проекції на осі температури і часу, розраховуючи при цьому тривалість і температурні характеристики екзотермічних процесів зшивання.

Відомо, що додаткового зшивання матриці у ЗПШ навколо наповнювача після УФО досягають внаслідок утворення у процесі опромінення активних радикалів, які у подальшому рекомбінують з ланцюгами макромолекул або активними центрами на поверхні дисперсних часток [149-151]. Це приводить до утворення додаткових хімічних і фізичних зв'язків у ЗПШ матриці. Експериментально встановлено, що попереднє УФО епоксидної смоли ЕД-20 забезпечує підвищення початкової температури після введення твердника

з $T=302,7\text{K}$ (для неопроміненої матриці) до $T=304,5\text{K}$ і зміщення точки (А) по часовій осі на 1,1хв. (рис. 2.13, табл. 2.6). Встановлено різке зменшення температури до $T=294\pm 0,5\text{K}$ вихідної і опроміненої композицій протягом 25...30хв. процесу зшивання. У подальшому спостерігали несуттєву зміну температури композицій. При цьому зауважимо, що аналіз експериментальних результатів дозволяє стверджувати про підвищення температури епоксидної матриці після її попереднього ультрафіолетового опромінення (табл. 2.6).

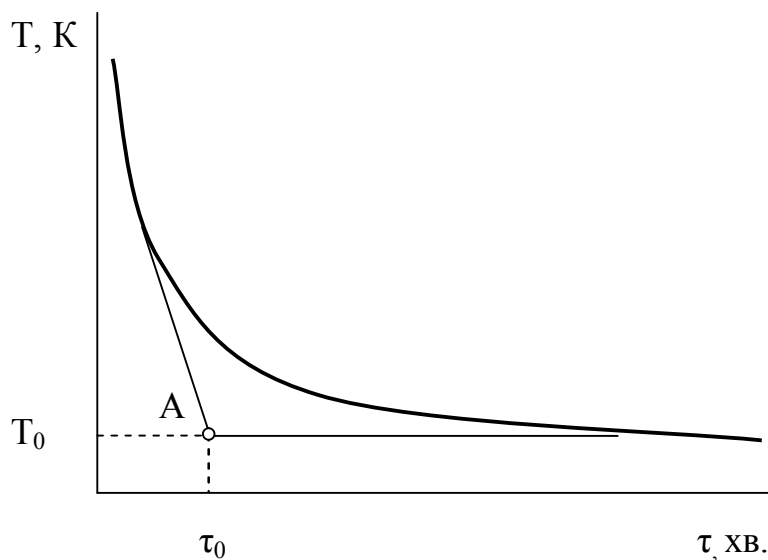


Рис. 2.12. Залежність температури від часу тверднення композитів.

При УФО композиції відбувається зміна структурних процесів. Це, у свою чергу, вказує на те, що при опроміненні композицій слід очікувати покращення їх властивостей після формування матеріалу. Ці результати добре узгоджуються з результатами дослідження, наведеними у працях [151, 152]. УФО приводить до формування збудженого стану макромолекул та утворення вільних радикалів. Вони мають більшу рухливість, порівняно з неопроміненими макроланцюгами, активують комплексоутворення у процесі зшивання зв'язувача. Це підвищує ступінь зшивання модифікованої епоксидної матриці у ЗПШ навколо наповнювача, що підтверджено дослідженнями фізико-механічних властивостей епоксикомпозитів [111].

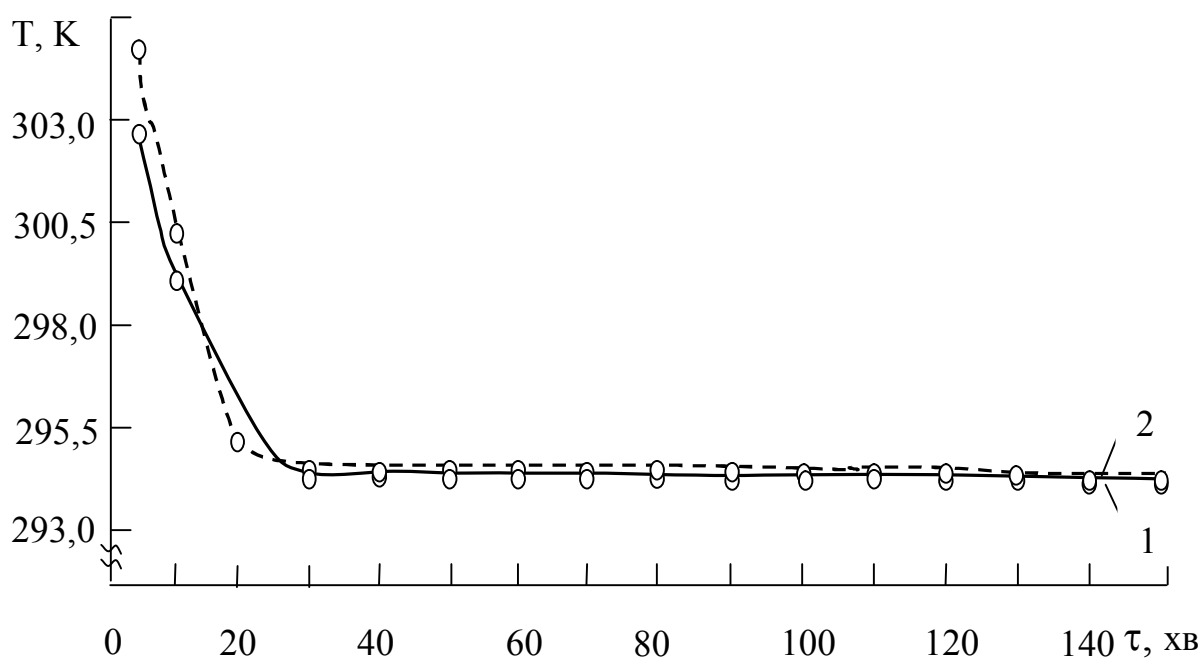


Рис. 2.13. Зміна температури при твердненні у часі (температура середовища $T=295\pm 2\text{K}$) полімерної матриці, що містить: 100мас.ч. ЕД-20, 20мас.ч. ПДЕА-4, 10мас.ч. ПЕ-220): 1 – вихідна полімерна матриця; 2 – полімерна матриця після УФО.

Таблиця 2.6

Вплив УФО на температурні характеристики полімерної матриці

Матеріал	УФО	Початкова температура композиції, T_n, K	Параметри точки перегину температурно-часової кривої (А)	
			t, хв.	T, K
Матриця	–	302,7	24,0	294,3
	+	304,5	22,9	294,8

Примітка. “–” необроблений олігомер; “+” оброблений УФО олігомер.

Наступним етапом було дослідження комплексного впливу фізичного модифікування наповнювача епоксидним олігомером ЕД-20 з подальшим його термічним обробленням і УФО композицій з модифікованими частками на кінетику екзотермічних ефектів при зшиванні КМ. Зазначимо, що при дослідженні використовували наповнювачі різної магнітної природи. При цьому на кривих залежності зміни температури композицій від тривалості зшивання встановлено максимуми підвищення температури, що відповідають екзотермічним ефектам на різних етапах зшивання композицій (рис. 2.14...2.16).

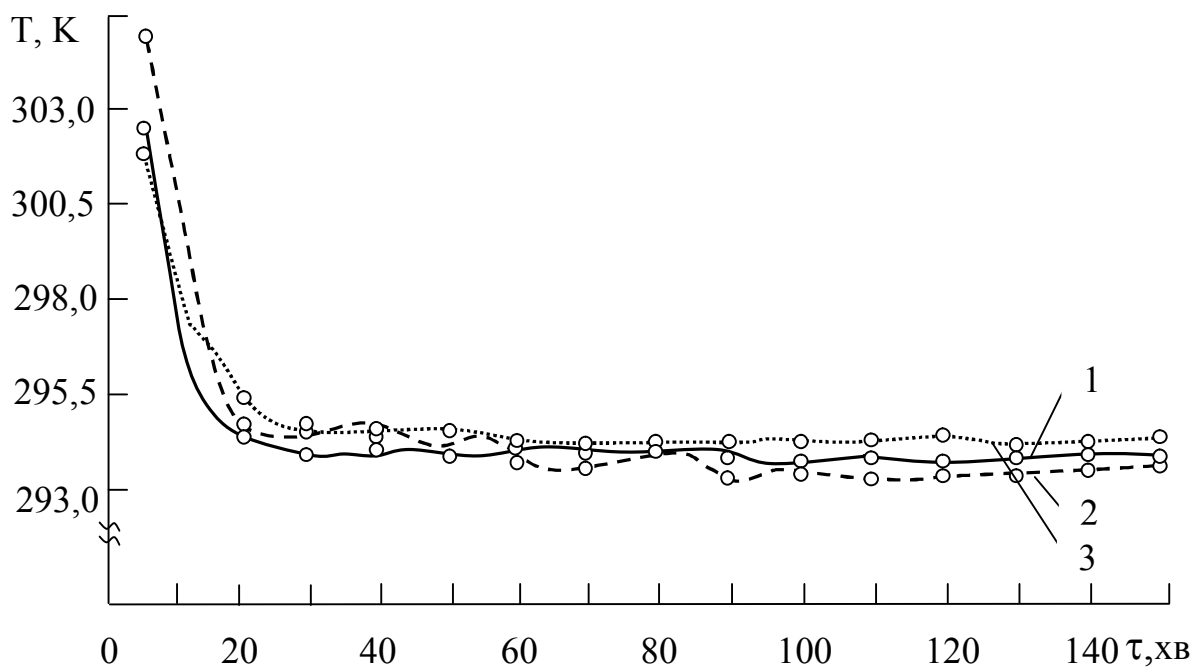


Рис. 2.14. Зміна температури при твердненні у часі (температура середовища $T=295\pm 2\text{K}$) епоксикомпозитів, що містять (80мас.ч. наповнювача на 100мас.ч. ЕД-20, 20мас.ч. ПДЕА-4, 10мас.ч. ПЕ-220): 1 – коричневий шлам; 2 – CuO ; 3 – Al_2O_3 .

Встановлено, що майже в усіх випадках відбувається максимальне зміщення точки (А) у бік меншого часу початку твердіння після модифікування наповнювачів ЕД-20 і наступного УФО композицій (табл. 2.7). При цьому зазначимо, що у випадку наповнення КМ феромагнетиком КШ, на відміну від парамагнетика оксиду міді і діамагнетика оксиду алюмінію, спостерігали три максимуми підвищення температури на

кривих залежності “температура – тривалість зшивання” протягом часу: $\tau_1=34$, $\tau_2=79$, $\tau_3=141$ хв. після початку тверднення КМ (рис. 2.14...2.16). Це свідчить про утворення навколо часток наповнювача ЗПШ з гетерогенною структурою.

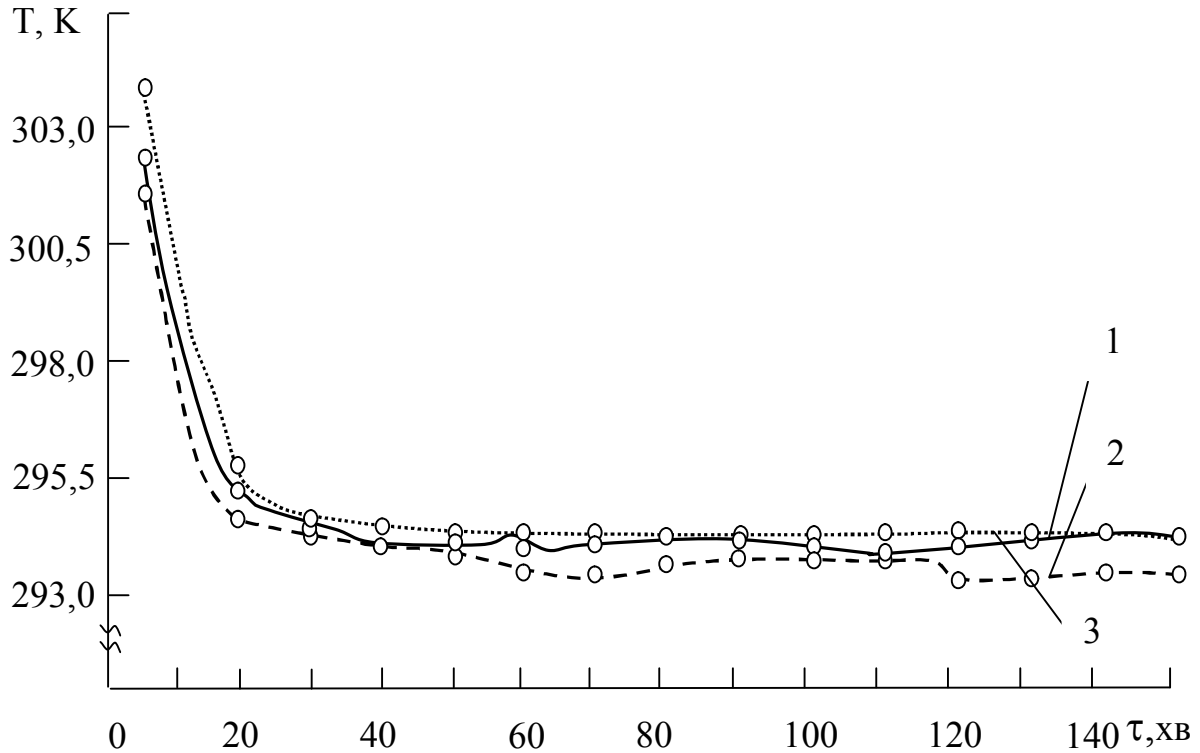


Рис. 2.15. Зміна температури при твердненні у часі (температура середовища $T=295\pm 2$ К) епоксидних композитів, що містять частки (80мас.ч. наповнювача на 100мас.ч. ЕД-20, 20мас.ч. ПДЕА-4, 10мас.ч. ПЕ-220) наповнювача, модифіковані епоксидною смолою: 1 – коричневий шлам; 2 – CuO; 3 – Al₂O₃.

При цьому зазначимо, що, незалежно від природи введеного у зв'язувач наповнювача, після модифікування часток спостерігали підвищення початкової температури композиції на 0,2...2,7К (табл. 2.7). На наш погляд це зумовлено тим, що після модифікування епоксидним олігомером наповнювача, його поверхня активується, що покращує міжфазову взаємодію. Введення твердника після гідродинамічного суміщення компонентів композиції з модифікованим наповнювачем забезпечує взаємодію макромолекул, що сприяє зменшенню температури системи. Водночас відбувається мікроруйнування макромолекул

внаслідок внутрішнього тертя, фізичної взаємодії та інших факторів, що сприяє підвищенню температури композиції. Показано, що на початковому етапі зшивання суміші з модифікованим наповнювачем переважаючий вплив мають процеси мікроруїнування над процесами зшивання.

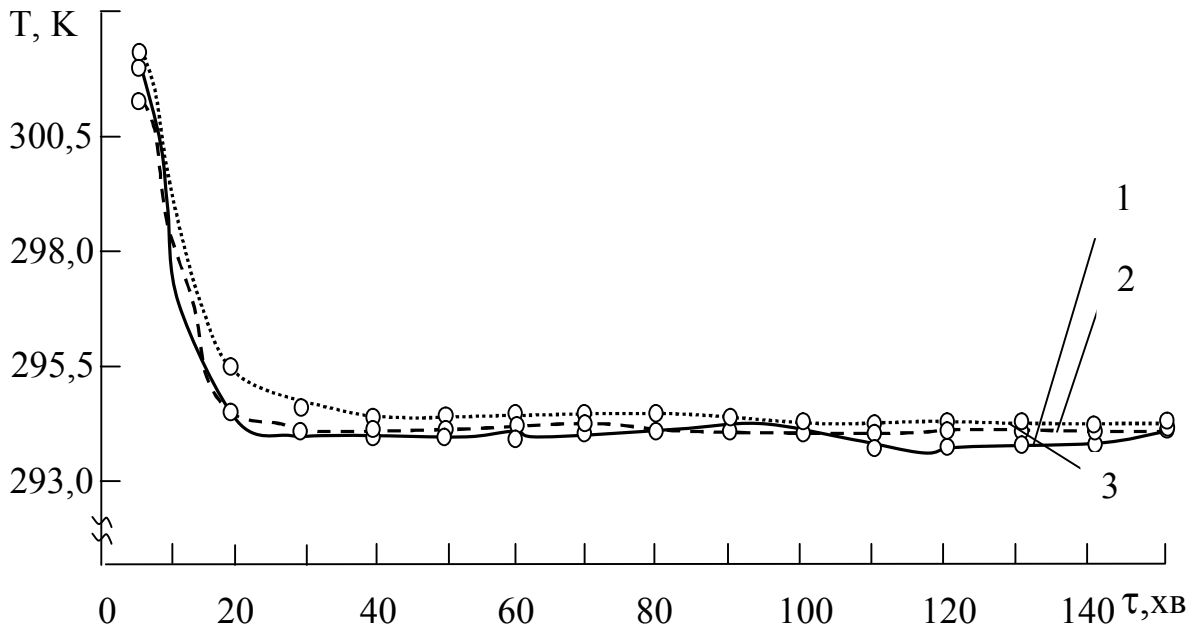


Рис. 2.16. Зміна температури при твердненні у часі (температура середовища $T=295\pm 2\text{K}$) епоксикомпозитів, що містять частки (80мас.ч. наповнювача на 100мас.ч. ЕД-20, 20мас.ч. ПДЕА-4, 10мас.ч. ПЕ-220) наповнювача, модифіковані епоксидною смолою з наступним УФО композицій: 1 – коричневий шлам; 2 – CuO ; 3 – Al_2O_3 .

Навпаки, УФО композицій з модифікованими частками забезпечує утворення вільних радикалів, внаслідок чого на початковому етапі спостерігали зниження початкової температури композицій на $0,8...2,1\text{K}$. Це свідчить про суттєвий вплив як хімічної активності часток, так і режимів їх модифікування на зміну конформаційного набору макромолекул і утворених після УФО активних радикалів. Це покращує процеси зшивання матриці у ЗПШ. Крім того, припускали, що модифікування наповнювача та наступне опромінення композицій приводить до утворення вільних радикалів при руйнуванні ланцюгів макромолекул та розкриття епоксидних груп.

Таблиця 2.7

Вплив модифікування часток та УФО композицій на температурно-часові параметри зшивання КМ

Наповнювач	Модифікування наповнювача ЕД-20	Ультрафіолетове опромінення	Початкова температура композицій, $T_{п}$, К	Параметри точки (А)		I max		II max		III max	
				t, хв	T, К	t, хв	T, К	t, хв	T, К	t, хв	T, К
КШ	-	-	302,5	8,0	293,7	34,0	293,8	86,0	293,8	139,0	293,5
	+	-	302,7	12,0	294,0	55,0	294,0	86,0	294,1	141,0	294,1
	+	+	301,8	7,5	294,0	57,0	293,9	92,0	293,9	147,0	294,0
CuO	-	-	301,3	13,0	294,0	34,0	294,6	79,0	293,9	141,0	293,2
	+	-	302,3	10,0	294,0	-	-	-	-	110,0	293,7
	+	+	301,5	6,0	294,2	-	-	67,0	294,2	-	-
Al ₂ O ₃	-	-	301,6	10,0	294,3	-	-	93,0	294,2	117,0	294,1
	+	-	304,3	13,0	294,4	-	-	-	-	121,0	294,2
	+	+	302,2	11,0	294,3	-	-	-	-	-	-

Примітка. А – точка перегину температурно-часової кривої; “-” необроблений олігомер; “+” оброблений УФО олігомер.

Очевидно, комплексне модифікування наповнених олігомерних композицій зумовлює зростання внутрішньої енергії систем та ентальпії. Це приводить до інтенсивнішої взаємодії ланцюгів макромолекул і вільних радикалів з активними центрами на поверхні наповнювача. Перебіг таких процесів приводить до збільшення ступеня зшивання матриці, що підтверджено дослідженнями температурно-часових характеристик зшивання КМ.

Додатково наведений механізм структуроутворення підтверджено методом ІЧ-спектроскопії. Експериментально встановлено, що у опромінених ультрафіолетом епоксикомпозитах спостерігали зменшення інтенсивності смуги поглинання при 915см^{-1} , що характерно для асиметричних коливань епоксидного циклу, а також розширення і збільшення інтенсивності смуги у області 3500см^{-1} , характерної для водневих зв'язків. Крім того, у спектрі опромінених КМ зустрічається нова смуга при частоті 1720см^{-1} , що відповідає характеристичним коливанням карбонільної групи.

Отже, досліджено температурно-часові характеристики вихідних і модифікованих ультрафіолетовим опроміненням епоксидних композицій. Встановлено, що ступінь зшивання епоксидної матриці залежить від природи наповнювача, режимів фізичного модифікування дисперсних часток і ультрафіолетового опромінення композицій. Показано, що науково-обґрунтоване введення феромагнітних часток після їх попереднього фізичного модифікування забезпечує появу екзотермічних ефектів, які дозволяють проаналізувати перебіг фізико-хімічних процесів на межі поділу фаз при структуроутворенні КМ. Подальше ультрафіолетове опромінення композицій сприяє інтенсивнішому перебігу фізико-хімічних процесів на межі поділу фаз “наповнювач – олігомер”, що покращує фізико-механічні властивості композитів.

2.5. Вплив технології формування на властивості епоксидних композитів

Створення нових полімеркомпозитних матеріалів з високими експлуатаційними характеристиками зумовлює

вивчення механізму їх формування в умовах впливу різноманітних зовнішніх факторів, а також аналізу комплексу фізико-хімічних явищ, які визначають кінетичні та термодинамічні фактори створення наповнених систем. При цьому необхідно науково обґрунтувати вибір технологічних факторів, у тому числі і зовнішній вплив УФО. Це забезпечить формування матеріалів з підвищеними експлуатаційними характеристиками.

Досягнення у галузі технології створення КМ протягом останніх років дозволяють цілеспрямовано формувати епоксидні композити з прогнозованим комплексом властивостей [153, 154]. Перспективним у цьому напрямку є використання у вигляді зв'язувача суміші олігомерів, наповнення пластифікованих композицій модифікованими дисперсними частками, опромінення композицій зовнішніми полями на стадії їх формування, у тому числі УФО. На основі результатів попередніх досліджень кінетики структуроутворення і властивостей КМ (п. 2.1...2.4) у роботі досліджено вплив технології формування модифікованих матеріалів на підвищення їх експлуатаційних характеристик (рис. 2.17). Зазначимо, що на початковому етапі проводили пластифікацію зв'язувача з метою поліпшення його реологічних, еластичних, фізико-механічних і теплофізичних властивостей. Для суміші полімерів або систем, які містять пластифікатори, характерна двофазова структура [155]. Згідно з положеннями класичної колоїдної хімії полімерів, зшивання суміші олігомерів зумовлює утворення перехідного шару між компонентами, що є наслідком взаємного впливу термодинамічних та кінетичних факторів. Такий міжфазовий прошарок визначає фізико-хімічні і механічні властивості композитів при експлуатації. Виходячи з наведених положень встановлено оптимальну концентрацію олігомерів та температурно-часові режими формування полімерної матриці на основі епоксидно-діанової смоли та суміші пластифікаторів (п. 2.1).

Крім того, відомо, що введення дисперсних мінеральних наповнювачів призводить до формування термодинамічно неврівноваженої системи, яка характеризується дефектністю структури і значною величиною залишкових напружень [19].

Виходячи з уявлень, розвинутих у працях В.Н.Кулезньова, модифікування часток наповнювача макромолекулами олігомера забезпечує термодинамічну сумісність компонентів та поліпшує кінетичні параметри дифузійних процесів при зшиванні полімеркомпозитів [54, 60].

Запропоновано технологію формування композитів та пояснено механізм формування ЗПШ за рахунок сегментальної розчинності термодинамічно несумісних олігомерів [156]. Макромолекули олігомерів у області контакту “ентропійно збіднені”, тобто не здатні змінювати конформаційний набір на відміну від макромолекул у об’ємі композиції. Зміна конформацій макромолекул у області контакту може відбуватись лише у результаті дифузії сегментів, внаслідок чого спостерігають часткове розчинення досліджуваних пластифікаторів у епоксидному олігомері. Авторами робіт [155, 156] показано, що за певних температурних і часових режимів формується рівноважна товщина перехідного прошарку. Появу міжфазової області пояснюють з точки зору термодинамічних позицій несумісності компонентів суміші, у результаті чого системі енергетично вигідно переміщувати певний набір сегментів макромолекул у перехідну область. Отже, сили міжмолекулярної взаємодії та локальні дифузійні процеси у термодинамічно неврівноваженій системі забезпечують можливість формування проміжної фази у полімерній матриці. Сегментальна рухливість макромолекул епоксидної смоли і пластифікаторів при оптимальних концентраціях зумовлює утворення полімерних систем, які характеризуються іншим конформаційним набором макромолекул, зростанням ступеня зшивання матриці, зменшенням ентропії системи і, відповідно, поліпшенням фізико-механічних та теплофізичних властивостей епоксидних композитів.

Враховуючи вищесказане, на наступному етапі досліджували поведінку систем з кінетичних і термодинамічних позицій при введенні дисперсних наповнювачів. Припускали, що введення у композицію мінеральних часток зумовлює:

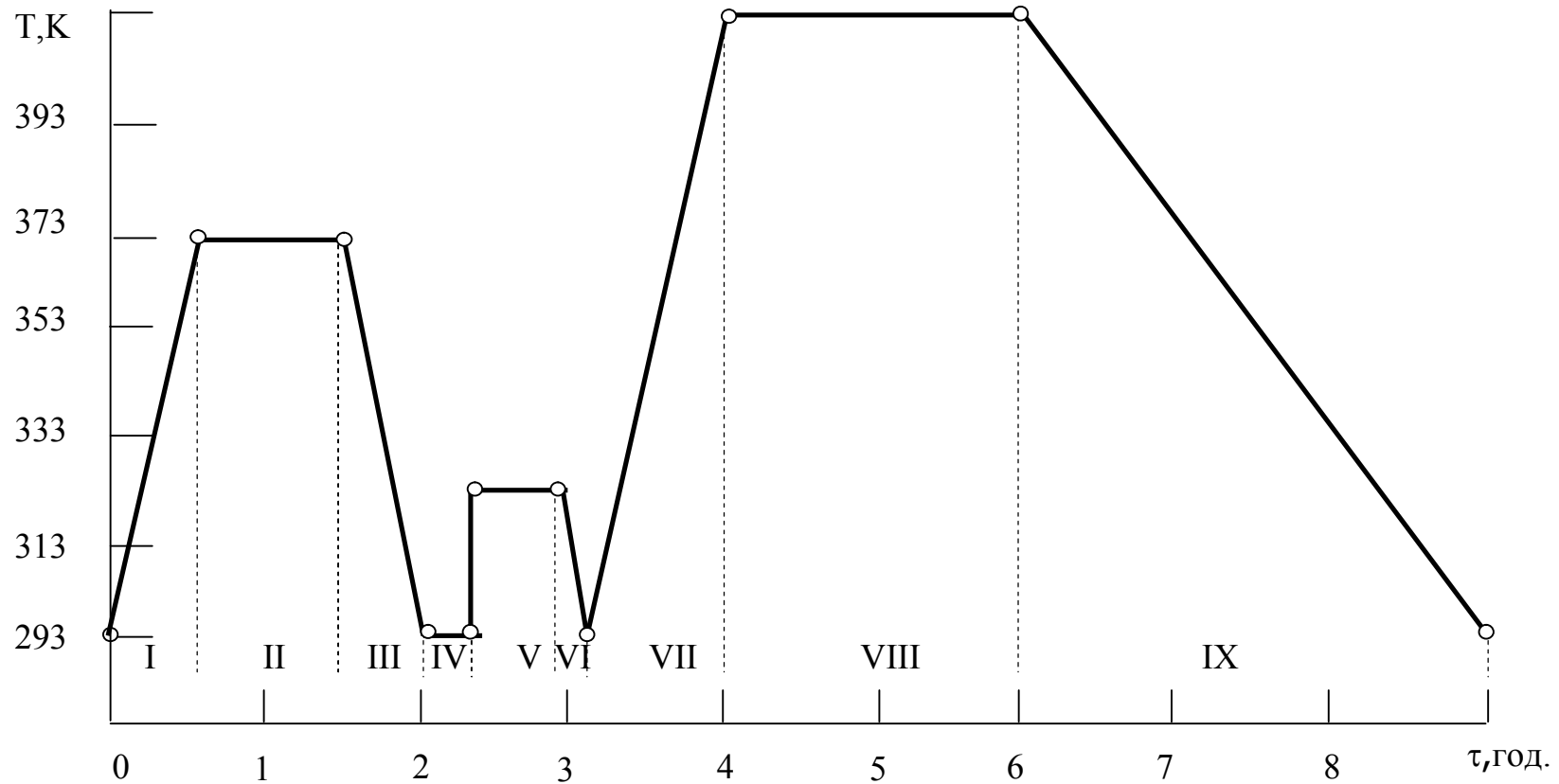


Рис. 2.17. Діаграма температурно-часових режимів формування композитів на основі обробленого УФО пластифікованого епоксидного зв'язувача, наповненого модифікованими дисперсними частками:

- I - нагрівання у пічці наповнювача, модифікованого смолою ЕД-20 при вмісті (2 : 1) (30хв.);
- II - витримка у пічці наповнювача (60хв.);
- III - охолодження наповнювача у пічці (30хв.);
- IV - гідродинамічне суміщення наповнювача і пластифікованої епоксидної смоли ЕД-20 (3хв.);
- V - УФО композиції (30хв.);
- VI - охолодження композиції при нормальних умовах з введенням твердника (10хв.);
- VII - нагрівання у пічці композиції до температури зшивання (50хв.);
- VIII - термічне зшивання композиції (120хв.);
- IX - охолодження композиції у пічці (150хв.).

- можливість міграції низькомолекулярних фракцій системи на межу поділу фаз. Цей процес покращується при підвищених температурах;

- взаємодію часток наповнювача, в основному, з макромолекулами епоксидного олігомера, концентрація яких у ньому значно вища, порівняно з макромолекулами пластифікаторів. При цьому взаємодія активних центрів на поверхні наповнювача з макромолекулами пластифікатора зумовлює суттєве зниження вільної енергії системи, що значно погіршить адсорбційні властивості її інгредієнтів;

- додаткове структуроутворення у системі при введенні феро- і, частково, парамагнітного наповнювача, внаслідок формування додаткової сітки з утворенням фізичних зв'язків між адсорбційними шарами, що знаходяться біля поверхні наповнювача.

Відомо, що введення наповнювача у процесі формування композицій приводить до фізичної взаємодії кінетично-активних центрів на його поверхні з макромолекулами олігомерів [44]. Адсорбція низькомолекулярних фракцій поліпшує міграцію макромолекул з об'єму композиції у ЗПШ. Отже, введення оптимального вмісту дисперсних часток зумовлює перехід матриці у стан ЗПШ, що суттєво підвищує експлуатаційні характеристики епоксикомполімерів [144].

У праці [132] були розглянуті причини утворення “м'яких” ЗПШ. Їх виникнення зумовлено неповним змочуванням дисперсних часток макромолекулами олігомерів, наявністю пор у поверхневих шарах навколо часток та газових включень у зв'язувачі. Дані фактори суттєво знижують адгезійну взаємодію на межі поділу фаз, що погіршує когезійну міцність композитів. На думку авторів [22, 36] вказані причини носять чисто технологічний характер і можуть бути усунені спеціальною підготовкою поверхні дисперсних часток та регулюванням технології формування матеріалів. У цьому випадку на межі поділу фаз фізико-хімічні процеси визначають умови термодинамічної взаємодії між компонентами системи. Такі процеси змінюють конформаційний набір макромолекул, що, у свою чергу, впливає на швидкість перебігу релаксаційних

процесів на межі поділу фаз. Це дає змогу регулювати фізико-механічні властивості ЗПШ у матриці.

Експериментально встановлено, що оброблення часток макромолекулами епоксидної смоли ЕД-20 приводить до формування ЗПШ навколо дисперсного наповнювача та збільшення ступеня зшивання матриці. Прививали макромолекули епоксидного олігомера до активних центрів наповнювача в результаті термічного оброблення компонентів у пічці при температурі $T=373\pm 2\text{K}$ протягом $\tau=60\pm 2\text{хв.}$ (рис. 2.17). Доведено, що модифікування дисперсних часток доцільно проводити олігомером епоксидної смоли ЕД-20, концентрація макромолекул якого у матриці є найбільшою, порівняно з кількістю макромолекул пластифікаторів [106]. У результаті проведеного термічного прививання забезпечували адсорбційну взаємодію макромолекул з поверхнею наповнювача, що зумовило створення “м’яких” ЗПШ з різними рівнями мікрогетерогенності – молекулярного, структурного і надмолекулярного [22]. Отже, при подальшому введенні модифікованого наповнювача у матрицю вже на початкових стадіях полімеризації у ЗПШ відбувається збільшення швидкості зшивання матриці. Взаємодія макромолекул з об’єму зв’язувача із сегментами ланцюгів, що містяться у “м’яких” ЗПШ модифікованих часток, також змінює, на наш погляд, надмолекулярне структуроутворення і рухливість макромолекул. Це на останньому етапі формування матеріалу приводить до виникнення різних рівнів гетерогенності, що зумовлює утворення “жорстких” ЗПШ. Такі ЗПШ відзначаються значним ступенем зшивання та достатньою протяжністю, що впливає на фізико-механічні і теплофізичні властивості КМ, у тому числі і на їхню зміну під час експлуатації. Зокрема, у праці Ф.Г.Фабуляка показано, що введення наповнювача приводить до зміни молекулярної рухливості макроланцюгів на різних стадіях зшивання [75]. Це пояснюють регулюванням спектру часів релаксації зв’язувача у КМ і з появою додаткового вільного об’єму, наявність якого є суттєвим для перебігу релаксаційних процесів. При цьому ефективним засобом покращення умов перебігу процесів релаксації та високої

адгезійної і когезійної міцності полімерних композитів є апретування, хімічне та фізичне модифікування волокнистих й дисперсних наповнювачів. Проте, протягом останніх десятиліть швидкими темпами розвивається напрямок модифікування композицій зовнішніми енергетичними полями. Це дало змогу при нескладних технологічних режимах оброблення олігомерних композицій суттєво підвищити експлуатаційні характеристики наповнених матеріалів. Для додаткового підвищення експлуатаційних характеристик КМ на наступному етапі дослідження проводили УФО протягом $\tau=30\pm 2$ хв. пластифікованого епоксидного зв'язувача, наповненого модифікованими дисперсними частками (рис. 2.17). Припускали, що УФО композицій забезпечує фізичну взаємодію матриці із “м'якими” ЗПШ навколо модифікованих і термічно оброблених часток дисперсного наповнювача. При подальшому термічному зшиванні КМ це забезпечує не лише утворення стійких хімічних зв'язків у матриці, але й суттєво збільшує кількість фізичних зв'язків у ЗПШ зв'язувача. Це, у свою чергу, збільшує ступінь зшивання матриці і забезпечує утворення ЗПШ з підвищеними показниками фізико-механічних характеристик. Прививання проводять двома методами [117]. У випадку прямого методу незалежно обробляють інгредієнти композиції, а за другим методом використовують явище “пост-ефекту” – попередньо опромінюють олігомер з наступним введенням інгредієнтів. Останні можуть бути у вигляді дисперсних або волокнистих наповнювачів. У роботі нами використано обидві відомі технології, що забезпечують формування “жорстких” ЗПШ навколо дисперсних часток. Встановлено, що оптимальні технологічні режими полімеризації, які представлені на діаграмі, забезпечують формування “м'яких” ЗПШ, на початковому етапі модифікування наповнювача, з наступним їхнім переходом у стан “жорстких” ЗПШ після УФО (рис. 2.17). Особливість “пост-ефекту” після УФО композицій полягає у активації макромолекул під час опромінення, що збільшує рухливість вільних радикалів та покращує адсорбційні характеристики “м'яких” ЗПШ. Подальше термічне оброблення матеріалів при встановлених режимах забезпечує формування

КМ із високим ступенем зшивання матриці та наперед заданими фізико-механічними властивостями.

Як зазначено вище, поліпшення фізико-механічних властивостей КМ внаслідок УФО можна пояснити тим, що у процесі такого модифікування активуються макромолекули епоксидної смоли з утворенням вільних радикалів (рис. 2.18). Такі вільні радикали є рухливішими, порівняно з макромолекулами олігомера, і активніше взаємодіють з центрами на поверхні дисперсних часток. Це, у свою чергу, забезпечує підвищення ступеня зшивання матриці у ЗПШ і, як наслідок, поліпшення фізико-механічних властивостей матеріалів.

Відомо, що адсорбційна взаємодія між наповнювачем і полімером приводить до формування ЗПШ, властивості яких суттєво відрізняються від властивостей макромолекул у об'ємі полімера [111]. Товщина ЗПШ залежить від енергії взаємодії компонентів полімеркомпозитів. При цьому структурний вплив наповнювача на процеси полімеризації, а отже і адгезійна та когезійна міцність матеріалу, залежать від активності поверхні дисперсних часток. Ступінь зшивання або густина таких шарів, у свою чергу, визначається кількістю фізичних і хімічних зв'язків між макромолекулами полімера і поверхнею дисперсних часток. Враховуючи те, що вільні радикали, які утворилися у процесі УФО, є рухливішими, порівняно з вихідними макромолекулами епоксидної смоли, можна стверджувати про інтенсифікацію їх взаємодії з активними центрами на поверхні дисперсних часток. Внаслідок цього, у процесі зшивання КМ після УФО на межі поділу фаз “наповнювач – епоксидний олігомер” утворюються ЗПШ з більшою протяжністю і ступенем зшивання, порівняно з ЗПШ у матриці немодифікованих матеріалів (рис. 2.19).

З метою підтвердження висловлених теоретичних положень у роботі додатково досліджено вміст гель-фракції у КМ після УФО при різному вмісті наповнювача. Встановлено, що вміст гель-фракції у КМ достатньо високий і становить 95...98% залежно від природи часток (табл. 2.8). Введення наповнювача у немодифікований зв'язувач забезпечує збільшення вмісту гель-фракції у КМ на 1...3%. Спостерігали поліпшення фізико-механічних властивостей КМ.

УФО макромолекул епоксидної смоли

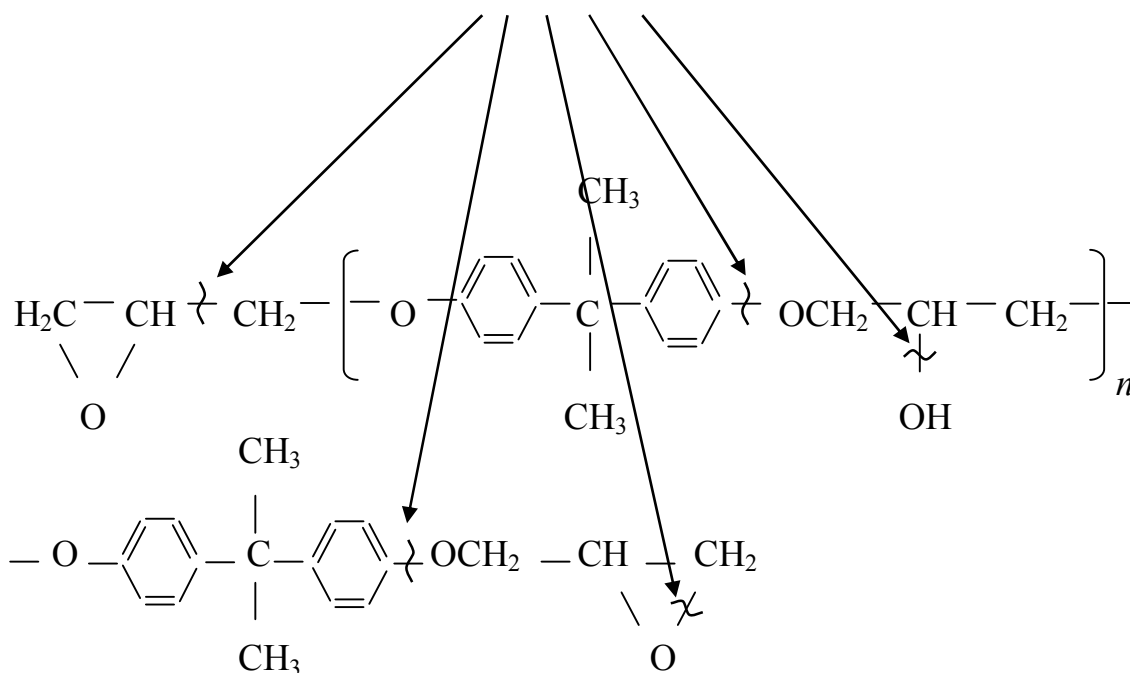


Рис. 2.18. Схема утворення вільних активних радикалів у результаті УФО макромолекули епоксидної смоли.

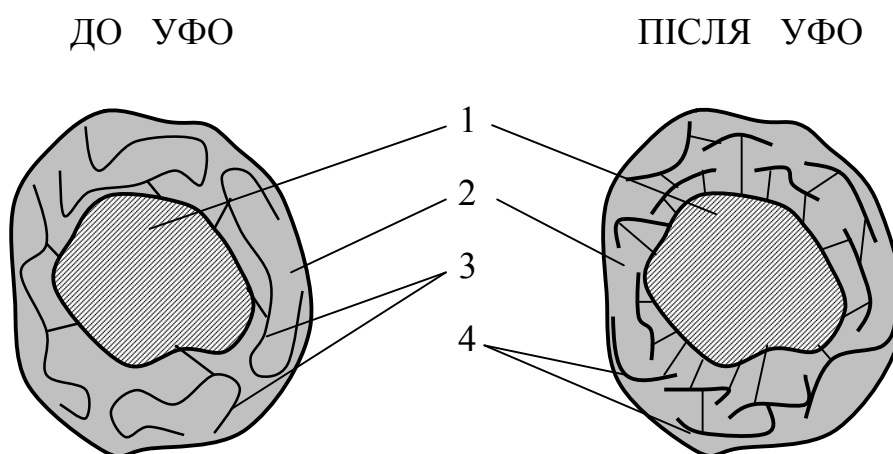


Рис. 2.19. Схема формування ЗПШ у результаті УФО: 1 – наповнювач; 2 – поверхневий шар; 3 – макромолекули; 4 – активні радикали.

Таблиця 2.8

Вміст гель-фракції (%) необроблених і модифікованих
УФО композитів

Природа на- повнювача	Вміст на- повнювача	КМ без УФО	КМ після УФО
Матриця	–	95,12	95,55
Коричневий шлам	10	95,23	96,74
	30	95,32	96,61
	50	96,83	97,95
	80	96,85	98,43
CuO	10	95,24	97,14
	30	95,48	97,19
	50	96,17	97,43
	80	96,23	97,22
Al ₂ O ₃	10	96,47	97,08
	30	96,97	97,68
	50	96,68	97,49
	80	96,01	97,22

Експериментально встановлено, що вміст гель-фракції у КМ зростає не суттєво після УФО композицій при вмісті наповнювача у системі до 30мас.ч. на 100мас.ч. епоксидної смоли (табл. 2.8). Збільшення вмісту часток наповнювача у композиції до 80мас.ч. на 100мас.ч. смоли ЕД-20 забезпечує підвищення вмісту гель-фракції у КМ з 95...96% на 2...3%. На наш погляд, це пов'язано з явищем “тіньового ефекту” (створення бар'єру частками наповнювача для проникнення ультрафіолетових променів, що попереджує утворення вільних радикалів у об'ємі зв'язувача), а також з процесами утворення

та рекомбінації вільних радикалів при опроміненні і після УФО під час зшивання матеріалу (“пост-ефект”). При опроміненні матеріалу відбувається активація олігомерних макромолекул з утворенням активних радикалів. Вільні радикали мають більшу рухливість, порівняно з вихідними макромолекулами, завдяки чому краще рекомбінують з активними центрами на поверхні дисперсних часток. Ланцюгова реакція активації і рекомбінації вільних радикалів продовжується і після завершення УФО композицій [157]. Такий “пост-ефект” приводить до суттєвого збільшення кількості фізичних та хімічних зв’язків між центрами на поверхні часток і активними радикалами та значно залежить від топології і активності поверхні наповнювача. Крім того, УФО також активізує поверхню дисперсної добавки за рахунок зростання ентальпії твердої частки, яка при цьому втрачає обмінні електрони. Встановлено, що оптимальний вміст наповнювачів становить 80мас.ч. на 100мас.ч. смоли ЕД-20. Введення меншої кількості дисперсних часток у КМ не забезпечує повної рекомбінації вільних радикалів у матриці, що сприяє зростанню вмісту золь-фракції у КМ (табл. 2.8).

Крім того, досліджено термічний коефіцієнт лінійного розширення (ТКЛР) і теплостійкість оброблених УФО композитів, наповнених модифікованими мінеральними частками (рис. 2.20, табл. 2.9). Дилатометричними дослідженнями встановлено зростання термічного коефіцієнту при збільшенні температурного інтервалу досліджень (табл. 2.9).

При цьому аналіз результатів дослідження показує, що у області температур, близьких до температури склування КМ, при термічному нагріванні відбувається усадка композитів (рис. 2.20). Це суттєво впливає на величину ТКЛР у досліджуваному діапазоні температур і характерно майже для усіх КМ. Отримані дані пояснюють руйнуванням фізичних зв’язків між макромолекулами матеріалу у діапазоні температур, які вищі за температуру склування (T_c) КМ. Встановлено, що усадка матриці відбувається до певних меж. Процес супроводжується зменшенням вільного об’єму з одночасним виділенням летких продуктів гель-фракції. У подальшому спостерігали розширення КМ при підвищенні температури, що підтверджено експериментально (рис. 2.20).

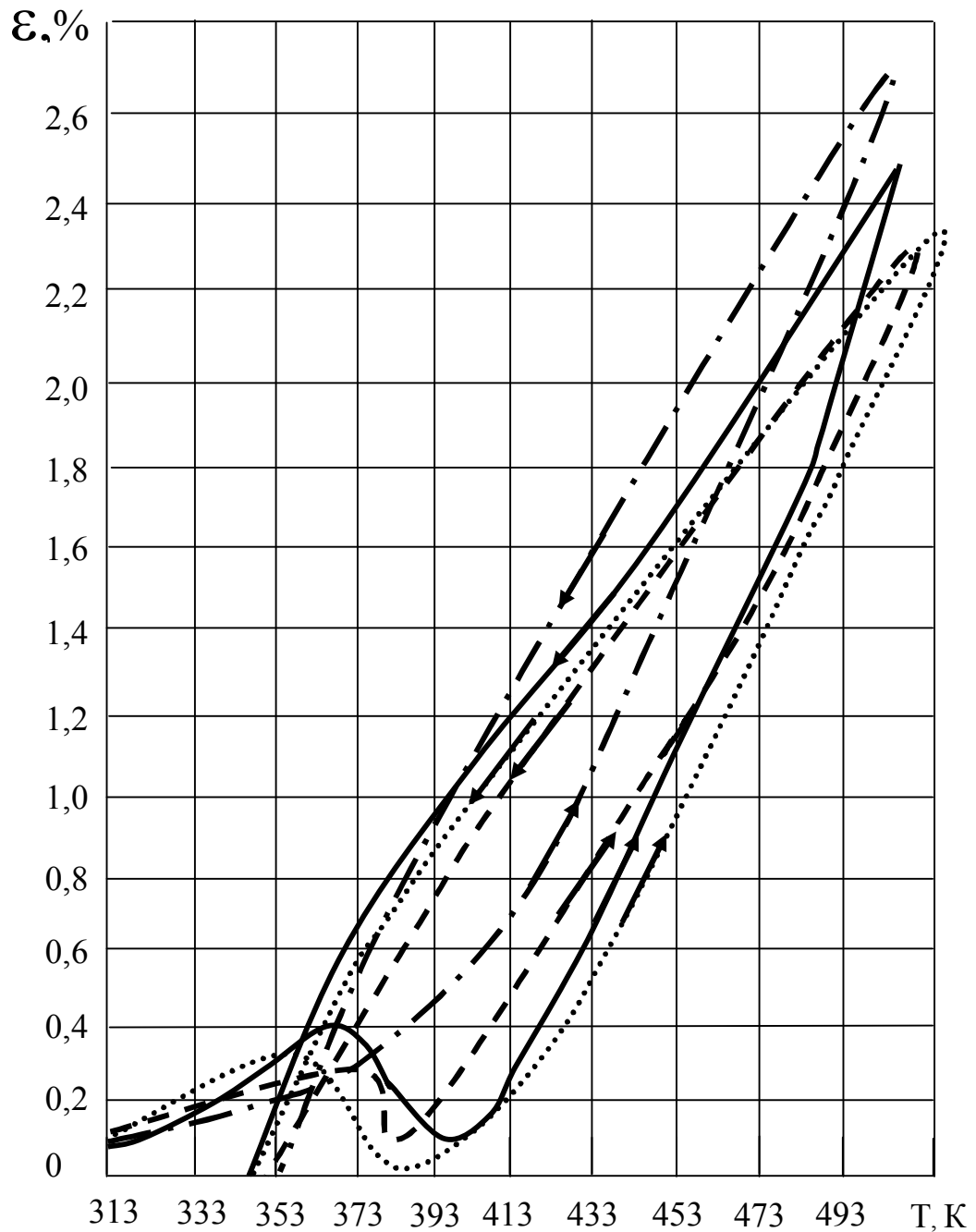


Рис. 2.20. Дилатометричні криві полімерної матриці (—) та КМ, наповнених частками (80мас.ч. на 100мас.ч. епоксидної смоли) (стрілками вгору та вниз позначено підвищення та зниження температури, відповідно):

- коричневий шлам;
- CuO
- · Al₂O₃

Таблиця 2.9

Вплив УФО на теплофізичні властивості композитів при вмісті 80мас.ч. наповнювачів на 100мас.ч. зв'язувача

Тип наповнювача	Термічний коефіцієнт лінійного розширення, $\alpha \times 10^{-5}$, K^{-1}				Теплостійкість, Т, К
	293-323К	293-373К	293-423К	293-473К	
–	3,03	4,05	3,77	7,57	355
КШ	2,51	1,88	3,91	7,96	363
CuO	3,08	1,15	3,27	6,99	362
Al ₂ O ₃	2,51	3,77	6,45	10,20	360

Встановлено, що при повторному нагріванні усадки композитів у області температури склування не спостерігали. Крім того, таке явище при нагріванні КМ, наповненого оксидом алюмінію, зумовлено поліпшеною адсорбційною здатністю дисперсних часток наповнювача при його попередньому модифікуванні епоксидним олігомером. Значна величина поверхневої енергії забезпечує взаємодію активних центрів оксиду алюмінію з активними групами олігомера ЕД-20, що забезпечує формування “м’яких” ЗПШ навколо мінеральних часток за участі у процесі зшивання гідроксильних груп. Однак, при подальшому нагріванні руйнування фізичних зв’язків зумовлює суттєве зростання ТКЛР композиту, що містить Al₂O₃, порівняно з іншими матеріалами. Теплостійкість такого матеріалу погіршується (табл. 2.9).

Слід зауважити, що на властивості КМ також впливає як природа наповнювача, так і попереднє УФО композицій з модифікованим наповнювачем. Встановлено, що у температурному діапазоні 293...373К введення модифікованого дисперсного наповнювача при вмісті 80мас.ч. на 100мас.ч. ЕД-20 з наступним УФО композицій забезпечує зниження ТКЛР на

35...65% залежно від природи часток (табл. 2.9). Крім того, вплив УФО на ступінь зшивання матриці підтверджено результатами дослідження фізико-механічних властивостей КМ. Показано, що опромінення ультрафіолетом олігомерного зв'язувача забезпечує підвищення показників фізико-механічних властивостей матриці на 15...25% (табл. 2.10). Одночасно, введення модифікованих наповнювачів також забезпечує значне підвищення експлуатаційних характеристик композитів. Отримані дані можна пояснити наступним.

Таблиця 2.10

Вплив УФО на фізико-механічні властивості композитів при вмісті 80мас.ч. наповнювачів на 100мас.ч. зв'язувача

Вид наповнювача	Руйнівне напруження при згинанні, $\sigma_{зг}$, МПа	Модуль пружності при згинанні, Е, ГПа	Ударна в'язкість, α , кДж/м ²	Залишкові напруження, $\sigma_з$, МПа
–	43,2	4,2	5,87	3,15
КШ	76,4	5,5	8,25	2,56
CuO	73,5	4,6	7,71	1,85
Al ₂ O ₃	69,8	5,2	8,18	3,06

Встановлено, що при отриманні композитів зшивання олігомерного зв'язувача відбувається у присутності сильно розвинутої поверхні наповнювача [22, 24]. Адсорбція макромолекул епоксидної смоли і пластифікаторів призводить до зміни умов перебігу реакції зшивання внаслідок формування ЗПШ і вибіркової адсорбції компонентів суміші навколо дисперсних часток. При цьому у результаті впливу поверхні наповнювача змінюються умови дифузії макромолекул і відбувається блокування функціональних груп, що можуть приймати участь у реакції зшивання. У результаті

вищеописаних процесів, відбувається формування “м’яких” ЗПШ. Однак, УФО композицій забезпечує поліпшення молекулярної рухливості сегментів ланцюгів у згадуваних шарах уже на початкових стадіях опромінення. Активація макромолекул забезпечує формування вільних радикалів, які здатні рекомбінувати, що супроводжується збільшенням ступеня зшивання з можливістю формування “жорстких” ЗПШ у матриці. Даний механізм структуроутворення КМ підтверджено дослідженнями теплофізичних і фізико-механічних властивостей КМ (табл. 2.9, табл. 2.10) і буде детальніше розглянуто далі.

Отже, на різних стадіях формування композицій відбувається утворення “м’яких” і далі “жорстких” ЗПШ у матриці. Слід зауважити, що у кінцевому випадку формується матеріал, зв’язувач якого перебуває у стані ЗПШ. Властивості матеріалу таких шарів залежать від поверхневої енергії наповнювачів та їхньої магнітної природи.

Наступний етап досліджень передбачав введення активних наповнювачів при збереженні попередніх технологічних режимів формування композитів, а саме – модифікування часток макромолекулами епоксидної смоли ЕД-20 з наступним УФО композицій. При введенні активних, відносно олігомерного зв’язувача, дисперсних часток формуються термодинамічні неврівноважені системи із ЗПШ, які відзначаються більшим ступенем зшивання від матеріалу матриці у об’ємі полімера. Домени макромолекул і вільні радикали епоксидної смоли можуть орієнтуватися поблизу поверхні феро- та парамагнітних часток, які мають магнітний момент. Така взаємодія призводить до формування сиботаксичних груп у ЗПШ, які у процесі полімеризації можуть розпадатися під впливом теплового дифузійного руху. Як відзначено авторами, групи сиботаксисів збільшують ступінь зшивання полімера, а їхній конформаційний набір, на наш погляд, суттєво залежить від магнітної природи дисперсних часток [158]. Вплив магнітної природи наповнювача особливо ефективний після УФО композиції, внаслідок чого відбувається утворення вільних радикалів. При підвищенні температури композитів до межі температури склування відбувається зменшення розмірів

сисботаксичних груп. У цьому випадку магнітні характеристики наповнювача суттєво впливають на орієнтацію утворень у полімерній матриці. Це зумовлює зміну конформаційного набору сисботоксисів та збільшення ступеня зшивання зв'язувача у ЗПШ. Дані припущення підтверджено результатами дослідження теплостійкості (табл. 2.9) та фізико-механічних властивостей КМ (табл. 2.10). Показано, що вказані характеристики для композитів, наповнених феромагнетиком коричневим шламом вищі, порівняно з композитами, які містять наповнювачі з пара- та діамагнітними властивостями.

На основі отриманих даних запропоновано модель формування ЗПШ на межі поділу фаз при введенні модифікованого наповнювача у олігомерний зв'язувач (рис. 2.21). Відомо, що введення наповнювача у гетерогенну систему призводить до зростання її термодинамічної несумісності і при цьому спостерігають морфологічні зміни двох типів [24]. Для першого характерним є формування адсорбційного шару полімера навколо дисперсних часток, що, в основному, відбувається при введенні немодифікованого наповнювача. Для другого типу, при введенні модифікованого наповнювача, характерним є формування перехідних шарів із значною протяжністю. Дані результати пояснюють, виходячи із адсорбційних уявлень та обмежуючого впливу поверхні наповнювача на процеси структуроутворення матриці. На початковому етапі контактування двох фаз попередня адсорбційна взаємодія, внаслідок температурного модифікування часток, призводить до блокування процесів структуроутворення поблизу поверхні наповнювача. Це зумовлює формування “м'яких” ЗПШ з дефектною структурою та значними релаксаційними характеристиками такого матеріалу в результаті молекулярної рухливості ланцюгів зв'язувача. У випадку модифікування дисперсних часток макромолекулами епоксидної смоли область між двома полімерними фазами розглядають як два контактуючі поверхневі прошарки, причому морфологічні характеристики кожного з них відрізняються від відповідних характеристик полімера у об'ємі матриці. Внаслідок дифузійних процесів відбувається взаємна міграція не тільки сегментів чи макромолекул, але й агрегатів

молекул з одного шару в інший. При цьому УФО композицій перед введенням твердника забезпечує утворення вільних радикалів і одночасно приводить до підвищення температури композиційної системи. Це, у свою чергу, пришвидшує дифузійні процеси і локальне переміщення мікрообластей одного шару у інший.

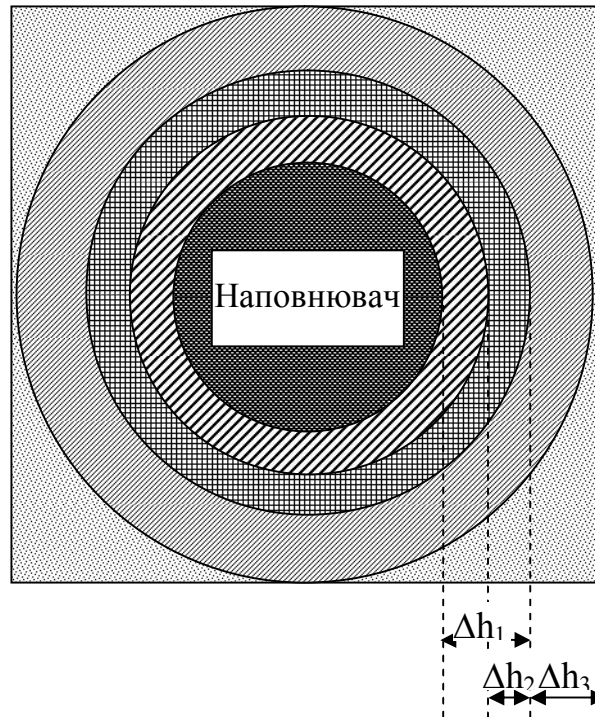


Рис. 2.21. Модель формування ЗПС у системі “зв’язувач – модифікований дисперсний наповнювач”.

Отже, при температурному зшиванні у випадку досягнення рівноважного стану, при якому дифузія сповільнюється, перехідні зони у поверхневих прошарках суміщаються, збільшуючи когезійну міцність усієї системи. Враховуючи наведене вище, у системі на різній відстані від дисперсної частки формуються поверхневі прошарки із різним ступенем зшивання. Якщо при модифікуванні епоксидним олігомером формувались прошарки з товщиною Δh_1 , то при введенні модифікованих часток у систему після УФО формуються два поверхневі шари із товщиною Δh_2 і Δh_3 (рис. 2.21). Слід врахувати те, що внаслідок взаємного проникнення компонентів найбільшим ступенем зшивання характеризується

область контакту проміжних прошарків (область Δh_2). При цьому, модифікуючий вплив наповнювача буде поширюватися у об'єм зв'язувача, що зумовлює виникнення області Δh_3 із зміненими властивостями, порівняно з характеристиками полімерного матеріалу у об'ємі матриці. Отже, використання термодинамічного, кінетичного і фізико-хімічного підходу до обґрунтування механізму формування модифікованих композитів з врахуванням міжфазових явищ відкриває нові можливості до регулювання експлуатаційних характеристик матеріалів.

На основі наведених результатів дослідження встановлено оптимальні технологічні режими формування епоксидних композитів, наповнених модифікованими дисперсними частками. Встановлено, що на попередньому етапі доцільно модифікувати дисперсні частки епоксидно-діановим олігомером, а далі їх термообробляти за розробленими температурно-часовими режимами. Це забезпечує формування “м'яких” ЗПШ на поверхні дисперсного наповнювача незалежно від його природи. При цьому слід врахувати, що вибір, як наповнювача, феромагнітних часток забезпечує високий ступінь зшивання матриці у ЗПШ, порівняно з частками діамагнітної природи. Це підтверджено експериментальними дослідженнями фізико-механічних та теплофізичних властивостей гетерогенних систем. Додаткове УФО олігомерних композицій забезпечує активацію макромолекул матриці, що сприяє формуванню “жорстких” ЗПШ навколо дисперсних часток. Це приводить до додаткового поліпшення когезійних властивостей епоксикомпозитів і підвищення їхніх експлуатаційних характеристик.