

РОЗДІЛ 3

Міжфазова взаємодія при ультрафіолетовому опроміненні композицій

Сьогодні широко використовують методи модифікування матеріалів енергетичними зовнішніми полями, а саме: ультразвуковим, електроіскровим, магнітним, радіаційним та ультрафіолетовим опроміненням (УФО), що відкриває принципово нові можливості для створення композитів з підвищеними характеристиками. Перспективним є УФО композицій та покриттів як до полімеризації, так і в процесі формування матеріалів. Це пов'язано з використанням нескладної технології опромінення, що дозволяє поліпшити фізико-механічні і теплофізичні властивості композитних матеріалів (КМ). Тому, цікавим з наукової і практичної точки зору, є встановлення закономірностей впливу УФО на процеси взаємодії інгредієнтів гетерогенних композицій, що у подальшому визначають властивості епоксидних КМ.

3.1. Дослідження структури при модифікуванні епоксикомпозитів ультрафіолетовим опроміненням

Процеси активації та зшивання у зв'язувачі під впливом УФО забезпечують зміну теплофізичних властивостей матеріалів, перш за все таких, як ТКЛР, теплостійкість, об'ємна усадка. Відомо, що зшивання матеріалів під впливом зовнішнього опромінення приводить до поліпшення теплофізичних властивостей внаслідок рекомбінації радикалів з утворенням хімічних зв'язків на межі поділу фаз, внаслідок чого підвищується ступінь зшивання зв'язувача [81, 82]. Тому цікавим, з наукової і практичної точки зору, було дослідити теплофізичні і фізико-механічні властивості епоксикомпозитів після їх УФО на стадії формування.

Досліджено термічний коефіцієнт лінійного розширення (ТКЛР), який розраховували за кривою залежності відносної деформації від температури, апроксимуючи цю залежність експоненціальною функцією (рис. 3.1). Характерні зміни ТКЛР

для КМ з феромагнітним (газова сажа), парамагнітним (оксиду хрому) і діамагнітним (електрокорунд) наповнювачами при різних діапазонах температур наведено у табл. 3.1. На кривих залежності відносної деформації від температури при нагріванні зі швидкістю 2К/хв можна виділити три характерні ділянки: область нелінійного розширення (низькотемпературна), область склування або додаткового зшивання і область лінійного розширення (високотемпературна). Показано, що область додаткового зшивання виникає за рахунок переходу частини золь-фракції у скловидний аморфний стан під впливом зовнішнього теплового поля при температурах, які вищі, від температури склування КМ [84]. Встановлено, що при повторному нагріванні зразка ця ділянка зменшується або зникає повністю. Збільшення ТКЛР з підвищенням температури та зміщення температури склування у область вищих температур внаслідок модифікування полімеркомпозитів УФО можна пояснити фізико-хімічними процесами при зшиванні КМ під впливом опромінення. Встановлено, що підвищення температури до області склування забезпечує рівномірне збільшення відносної деформації зразків, однак подальший вплив температурного поля може призвести до її зменшення (рис. 3.1). Експериментально встановлено, що на дилатометричній кривій залежності деформації необроблених КМ, наповнених електрокорундом, від температури при нагріванні деформація зразків зменшується, внаслідок течії композитів, що свідчить про значний вміст у ньому золь-фракції (рис. 3.1, в). При повторному збільшенні температури область ділянки додаткового зшивання зменшується у температурному діапазоні, переходячи у область високотемпературного розширення. Отримані результати дозволяють стверджувати, що при повторному нагріванні композитів з електрокорундом відбувається додаткове структуроутворення матеріалу, внаслідок чого температура склування (T_c) композитів зміщується у область вищих температур.

Встановлено, що УФО композицій забезпечує підвищення температури склування матеріалів, що можна пояснити додатковим зшиванням зв'язувача у зовнішніх поверхневих шарах (ЗПШ) навколо часток наповнювача після опромінення

(табл. 3.2). Припускали, що УФО композицій забезпечує утворення радикалів у епоксидній смолі внаслідок руйнування ланцюгів макромолекул та розкриття епоксидних кілець. Крім того, під час УФО збільшується внутрішня енергія і ентропія гетерогенної системи, що приводить до кращого змочування часток наповнювача, внаслідок збільшення температури композиції, підвищення рухливості макромолекул і радикалів у олігомері. Це сприяє інтенсивній взаємодії активних радикалів як з активними центрами на поверхні наповнювача, так і з ланцюгами макромолекул епоксидної смоли.

Методом ІЧ-спектроскопії встановлено, що після УФО епоксикомпозитів відбувається зменшення інтенсивності смуги поглинання при 915см^{-1} , що характерно для асиметричних коливань епоксидного циклу, розширення і збільшення інтенсивності смуги в області 3500см^{-1} , характерної для водневих зв'язків. У спектрі опромінених КМ зустрічається нова смуга при частоті 1720см^{-1} , що відповідає коливанням карбонільної групи [78].

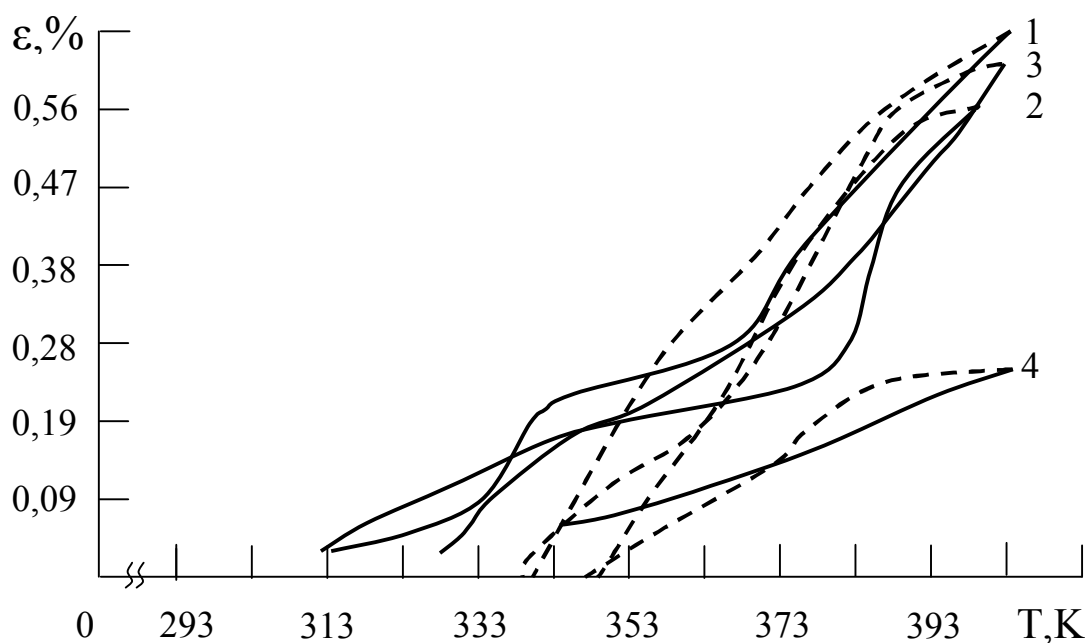


Рис. 3.1,а. Дилатометричні криві КМ, наповнених газовою сажею (50мас.ч. на 100мас.ч. зв'язувача) при різній тривалості УФО (— нагрівання; ---- охолодження): 1 – контрольний зразок без УФО; 2 – 5 хв; 3 – 15 хв; 4 – 30 хв.

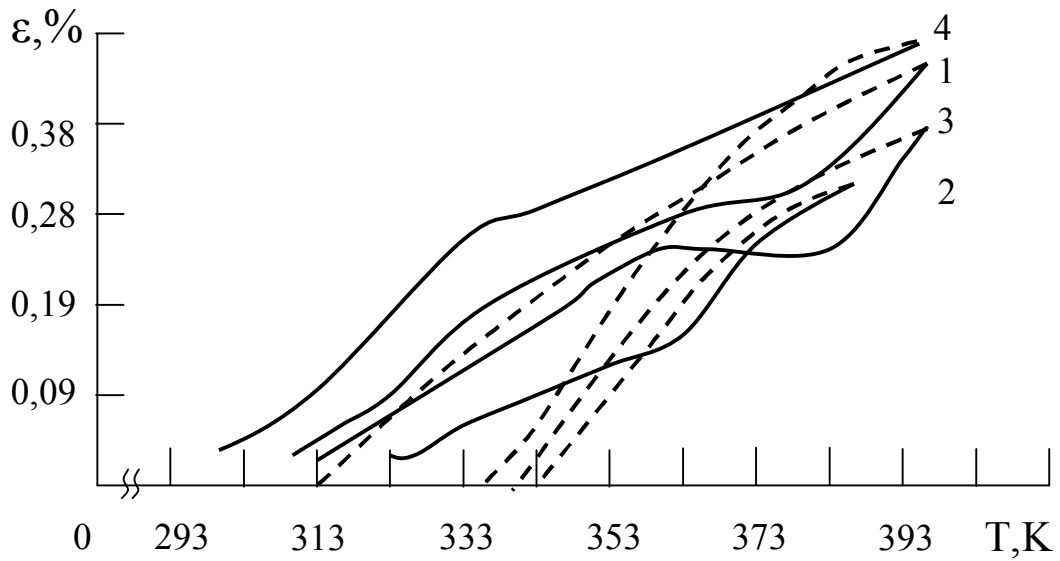


Рис. 3.1,б. Дилатометричні криві КМ, наповнених оксидом хрому (50мас.ч. на 100мас.ч. зв'язувача) при різній тривалості УФО (— нагрівання; ---- охолодження): 1 – контрольний зразок без УФО; 2 – 5 хв; 3 – 15 хв; 4 – 30 хв.

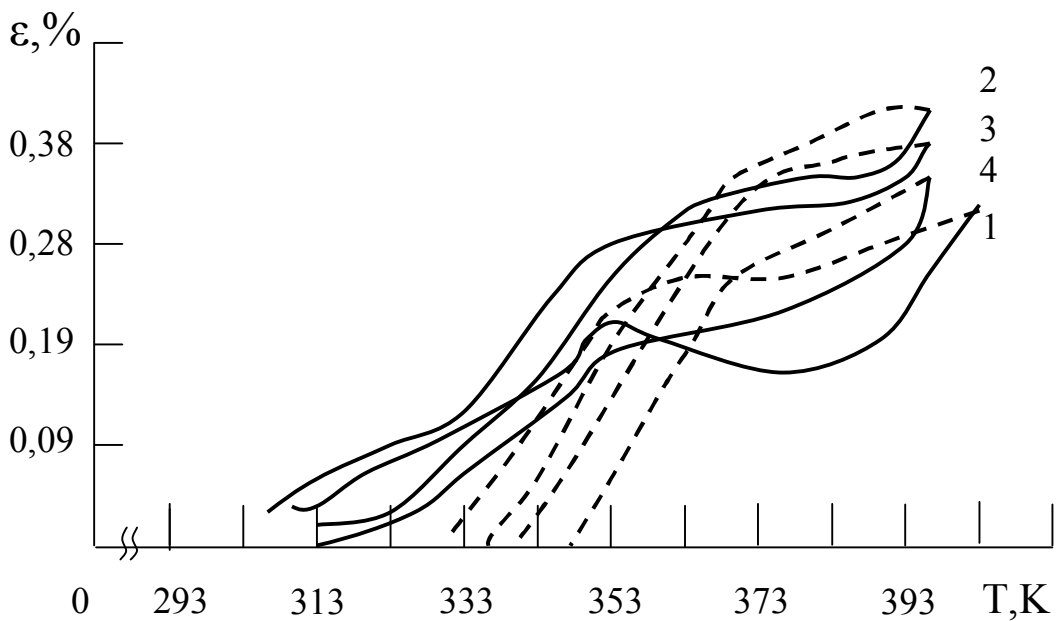


Рис. 3.1,в. Дилатометричні криві КМ, наповнених електрокорундом (50мас.ч. на 100мас.ч. зв'язувача) при різній тривалості УФО (— нагрівання; ---- охолодження): 1 – контрольний зразок без УФО; 2 – 5 хв; 3 – 15 хв; 4 – 30 хв.

Таблиця 3.1

Температурна залежність ТКЛР композитів від тривалості УФО композицій при вмісті наповнювача 50мас.ч. на 100мас.ч. зв'язувача

τ, хв.	ТКЛР, $\alpha \cdot 10^{-5}$, K ⁻¹								
	Газова сажа			Оксид хрому			Електрокорунд		
	293- 323К	293- 353К	293- 393К	293- 323К	293- 353К	293- 393К	293- 323К	293- 353К	293- 393К
–	3,22	4,18	7,11	2,18	3,64	3,81	2,41	3,26	4,14
5	2,51	3,12	4,87	0,62	2,18	2,99	1,98	4,04	3,61
15	2,26	2,44	4,16	3,06	3,84	3,13	3,10	4,26	3,32
30	0,56	1,60	2,25	6,19	5,00	4,12	1,72	3,13	2,91

Таблиця 3.2

Температурні діапазони ділянки склування та показники усадки КМ, що містять 50мас.ч. наповнювача на 100мас.ч. зв'язувача

τ, хв	Газова сажа		Оксид хрому		Електрокорунд		Усадка КМ, ·10 ⁻⁹ , м ³		
	T _c	Ділянка склування, T(K)	T _c	Ділянка склування, T(K)	T _c	Ділянка склування, T(K)	Газова сажа	Оксид хрому	Електрокорунд
–	355	341-368	355	341-375	350	347-388	11,76	13,08	16,55
5	363	343-369	361	344-373	359	355-390	3,02	10,28	4,75
15	367	360-374	370	346-382	365	362-395	7,64	12,39	9,31
30	371	369-396	377	348-385	361	351-375	10,63	13,04	10,40

Отримані результати досліджень дозволяють стверджувати про можливість утворення у процесі УФО епоксидних композицій вільних радикалів, збуджених макромолекул та йонів, які з часом рекомбінують між собою або на поверхні наповнювача. При цьому утворюється сітка полімера, що характеризується високим ступенем зшивання. Такі результати добре узгоджуються з результатами досліджень температурної залежності ТКЛР епоксикомпозитів від тривалості УФО (табл. 3.1). Зауважимо, що з підвищенням температури спостерігали збільшення ТКЛР усіх неопромінених зразків. Це зумовлено недостатнім зшиванням матриці при полімеризації і вмістом золь-фракції, яка має значний показник розширення як у низькотемпературній області, так і у ділянці склування.

Експериментально встановлено монотонне зменшення ТКЛР зі зростанням тривалості опромінення, що зумовлено суттєвим збільшенням кількості вільних радикалів. У процесі формування композитів це забезпечує утворення додаткових поперечних зв'язків за рахунок фізичної та хімічної взаємодії радикалів. Показано (табл. 3.1), що зростання ТКЛР зі збільшенням температури, а також зменшення термічного коефіцієнта при збільшенні тривалості УФО не завжди характерно для усіх полімеркомпозитів.

Відомо, що під дією опромінення у композиції відбуваються процеси руйнування зв'язків як у головному ланцюгу, так і з боковими групами, реакції збудження макромолекул і окиснення вільних радикалів [80]. Ступінь таких перетворень залежить від інтенсивності та тривалості зовнішнього опромінення і природи олігомера. Регулювати такі процеси можна введенням у олігомери наповнювачів різної магнітної природи [94, 95]. Для встановлення впливу магнітної природи наповнювачів на властивості КМ після УФО у дослідженнях вибрано дисперсні порошки феро- (газова сажа), пара- (оксид хрому) і діамагнітної (електрокорунд) природи. Експериментально доведено, що введення у зв'язувач часток феро- і парамагнітної природи, порівняно з діамагнетиками, забезпечує інтенсивніше модифікування, яке полягає у формуванні або перегрупуванні надмолекулярних утворень у зв'язувачі. Під час УФО також відбувається фізична взаємодія з утво-

ренням додаткових зв'язків між макромолекулами і наповнювачем.

Показано, що введення у епоксидний олігомер наповнювача електрокорунду зумовлює інтенсивне зростання ТКЛР зразків під впливом теплового поля у ділянці склування, а у високотемпературному діапазоні термічний коефіцієнт лінійного розширення зменшується (табл. 3.1). Отримані результати дослідження можна пояснити формуванням навколо наповнювача ЗПШ полімера з дефектною структурою та з незначним об'ємом. Крім того, у об'ємі зв'язувача після зшивання залишається значна частина незшитого полімера, який суттєво розширюється, порівняно зі скловидною фазою, у цій температурній області. Ступінь зшивання зв'язувача у КМ, наповнених електрокорундом і оксидом хрому, зростає після 5-хвилинного УФО композицій, що підтверджено результатами дослідження ТКЛР. При збільшенні тривалості УФО коефіцієнт термічного розширення зростає, що свідчить про одночасний перебіг процесів додаткового структуроутворення та руйнування зв'язків під впливом такого опромінення. Введення, як наповнювача, феромагнетика поліпшує теплофізичні властивості модифікованих УФО полімеркомпозитів, що зумовлено формуванням матеріалу з високим ступенем зшивання матриці у ЗПШ. Нескомпенсований магнітний момент дисперсних часток газової сажі забезпечує інтенсивну взаємодію полярних доменів макромолекул та вільних радикалів як між собою, так і з наповнювачем.

Відомо, що важливою характеристикою КМ, яка визначає стабільність властивостей при експлуатації матеріалів, поряд з термічним коефіцієнтом лінійного розширення і залишковими напруженнями у гетерогенних системах, є усадка при полімеризації і термостарінні КМ [116]. Усадка і ТКЛР є характеристиками вільного об'єму і густини зшивання зв'язувача. Експериментально доведено кореляцію між ТКЛР, у процесі підвищення температури, і усадкою, яка характеризує вміст полімера, що доотверджується у процесі дилатометричних досліджень. Встановлено, що усадка епоксикомпозитів різко зменшується після УФО протягом 5хв. (табл. 3.2). При збільшенні тривалості опромінення до 30хв. усадка КМ також

збільшувалась. Отримані результати свідчать, що найінтенсивніше зшивання зв'язувача відбувається після УФО епоксидних композицій протягом 5...10хв.

Експериментально встановлено залежність модуля пружності і ударної в'язкості КМ від тривалості УФО (табл. 3.3). Показано, що опромінення композицій протягом 10...15хв (для КМ з газовою сажею оптимальна тривалість становить $\tau = 5...7$ хв) забезпечує зменшення модуля пружності композитів, а збільшення тривалості опромінення приводить до його підвищення. Результати досліджень ударної в'язкості КМ корелюють з результатами дослідження модуля пружності КМ. Встановлено, що оптимальна тривалість УФО композицій становить 5...7хв, внаслідок чого абсолютна величина ударної в'язкості, порівняно з необробленим матеріалом, зростає на $(0,45...1,35) \cdot 10^3$ Дж/м². Для КМ з електрокорундом оптимальна тривалість становить $\tau = 25...30$ хв. (табл. 3.3). Збільшення тривалості попереднього УФО композицій призводить до зменшення їх ударної в'язкості. Механізм поліпшення фізико-механічних властивостей КМ при різній тривалості опромінення можна описати, виходячи з таких припущень:

- під дією УФО відбувається йонізація і збудження макромолекул;
- внаслідок йонізації утворюються йони і вільні радикали;
- під впливом накопиченої ззовні енергії збільшується ентропійний рух макромолекул і радикалів, що підвищує ступінь зшивання зв'язувача та їх взаємодію з наповнювачем.

Згідно з теорією Р.К.Олджера хімічні перетворення у зв'язувачі починаються з відривання атома водню, внаслідок чого, подібно до металів, формується "дірка" [117]. "Дірка", що є йоном, може мігрувати вздовж ланцюга, захоплюючи сусідні атоми водню. Така міграція продовжуватиметься поки йон не провзаємодіє з вільним радикалом. Водночас радикал може взаємодіяти з вільним електроном, зменшуючи, тим самим, можливість його взаємодії з макромолекулами олігомера. Отже, у процесі УФО і наступного термооброблення КМ відбуваються одночасно процеси утворення радикалів та їх рекомбінації. У випадку взаємодії вільних радикалів із "власною" макромолекулою, тобто з ланцюгом, від якого вони

попередньо були відщеплені, відбувається обернена реакція. В результаті формується матеріал з великою молекулярною масою і невисокою густиною сітки полімера. Якщо відбувається реакція зшивання між вільними радикалами та їхніми групами – формується структура полімера з невеликою молекулярною масою між зв'язками і значним ступенем зшивання.

Отримані експериментальні результати підтверджують припущення про проходження механізму активації макромолекул в результаті УФО (табл. 3.3). Показано, що опромінення композицій протягом 5...15хв. забезпечує утворення значної кількості вільних радикалів, в результаті чого відбувається зшивання за радикальним механізмом і, як наслідок, збільшується густина просторової сітки зв'язувача. Це приводить до збільшення модуля пружності при згинанні та ударної в'язкості композитів. Збільшення тривалості опромінення забезпечує перебіг йонного механізму рекомбінації макромолекул та процесів відновлення. У цьому випадку спостерігали збільшення модуля пружності і зменшення ударної в'язкості досліджуваних КМ. Перебіг такого механізму формування матеріалу підтверджено дослідженнями теплофізичних властивостей КМ, які корелюють з результатами дослідження фізико-механічних властивостей матеріалів.

Додатково проведено дослідження динамічних характеристик КМ і аналіз пружно-пластичної деформації зразків при згинанні. Критерієм оцінки властивостей композитів вибрано коефіцієнт f_k , який характеризує поведінку матеріалів при навантаженні і враховує можливість перегрупування фізичних зв'язків під впливом зовнішньої сили, релаксацію залишкових напружень у процесі деформації та швидкість локального мікроруйнування гетерогенних систем. Коефіцієнт пружно-пластичної деформації є функцією залежності комплексного впливу зовнішніх факторів навантаження, а саме:

$$f_k = f(v, F_n, F_m, \Delta l, \delta),$$

де:

ν – критерій, що враховує рівномірність прикладання зовнішньої сили;

F_n – критерій зміни абсолютної величини сили навантаження;

F_m – критерій, що враховує величину тертя між площиною зразка та вершиною опор;

Δl – критерій залежності зміни абсолютної деформації від сили навантаження;

δ – критерій, що враховує зміну напруження на одиницю площі зразка залежно від величини залишкових напружень та когезійної міцності матеріалу.

Досліджували коефіцієнт пружно-пластичної деформації при згинанні КМ під впливом зовнішніх навантажень на розробленому автоматизованому пристрої з використанням розривної машини (рис. 3.2). Підвищення точності результатів випробувань на розробленому приладі досягали за рахунок введення рухомої опори з одночасною автоматизацією дослідження і оброблення результатів вимірювань. Підвищення точності вимірювань досягали тим, що пристосування, яке міститься на розривній машині обладнане індикатором для вимірювання величини деформації, що жорстко закріплений на рамі. Додатково на рамі розміщено нерухому та рухому опори для встановлення зразка, причому рухома опора з'єднана пружиною зі штоком. На пружині розміщено тензорезистор, що під'єднаний до плати вводу-виводу дискретних сигналів з гальванічною розв'язкою. Плату через аналого-цифровий перетворювач з'єднано з персональним комп'ютером для можливості оброблення даних і передачі сигналу управління на порт виводу цифрових сигналів.

Порт виводу сигналів через підсилювач під'єднано до крокового двигуна, який передає момент обертання через компенсаційну муфту та редуктор на маховик розривної машини. Таке пристосування забезпечує рівномірно-поступальний рух ідентора і рівномірне навантаження зразка.

Таблиця 3.3

Залежність модуля пружності та ударної в'язкості від тривалості УФО композицій при вмісті наповнювача 50мас.ч. на 100мас.ч. зв'язувача

τ, хв	Модуль пружності, Е, ГПа			Ударна в'язкість, а·10 ⁻³ , Дж/м ²		
	Газова сажа	Оксид хрому	Електро-корунд	Газова сажа	Оксид хрому	Електро-корунд
–	4,8	5,4	6,7	9,16	9,70	10,20
5	3,4	6,7	5,7	9,51	10,48	10,57
15	6,2	4,8	4,0	8,32	9,09	11,01
30	4,2	6,0	10,0	7,46	9,63	11,58

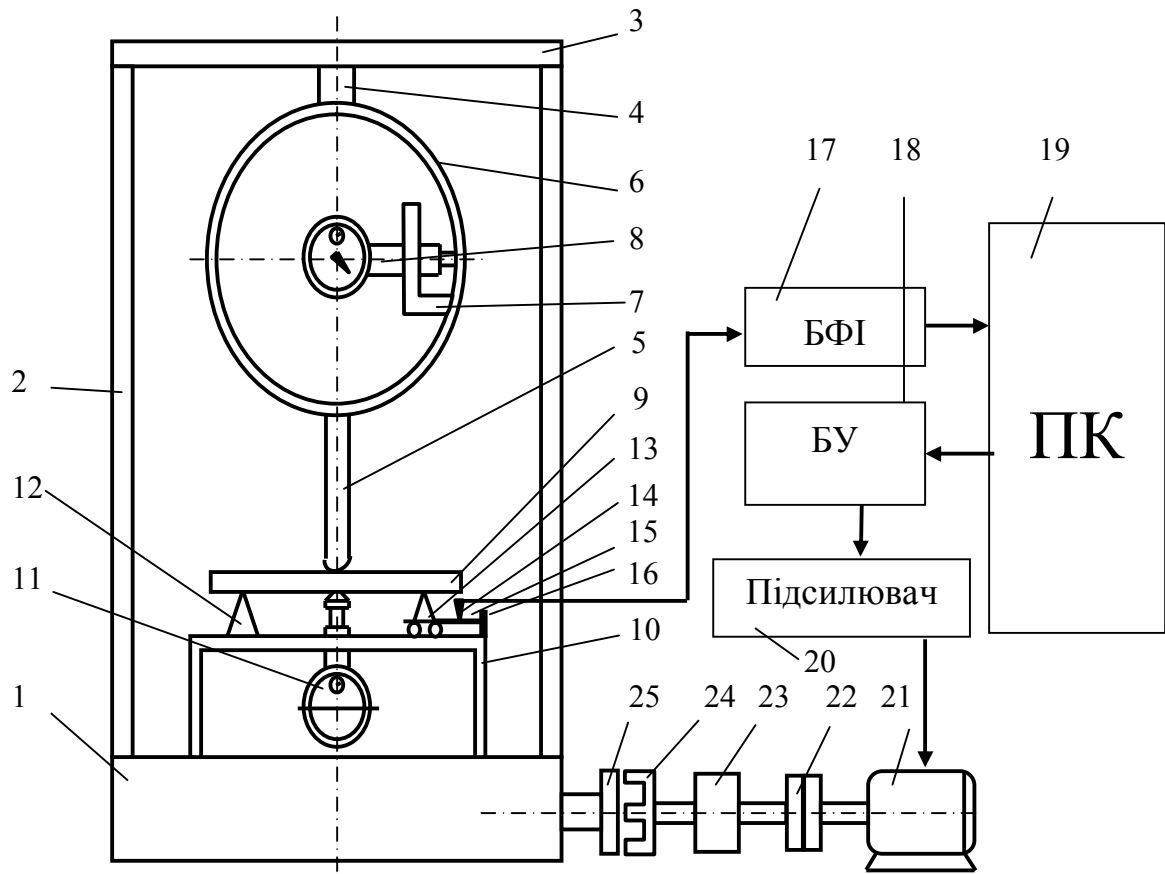


Рис. 3.2. Схема автоматизованого пристрою для дослідження властивостей матеріалів: 1 – несуча рама; 2 – стійки; 3 – верхня опора; 4 – гвинт; 5 – ідентор; 6 – навантажувальне колесо; 7 – захват; 8 – індикатор; 9 – зразок; 10 – несуча опора; 11 – індикатор; 12 – нерухома опора; 13 – рухома опора; 14 – тензорезистор; 15 – пружина; 16 – шток; 17 – блок формування імпульсів (БФІ); 18 – блок управління (БУ); 19 – персональний комп’ютер (ПК); 20 – підсилювач; 21 – кроковий двигун; 22 – компенсаційна муфта; 23 – редуктор; 24 – захват; 25 – маховик.

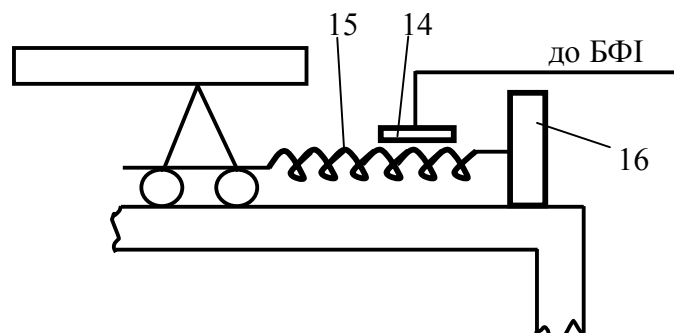


Рис. 3.3. Вигляд основних конструктивних елементів на розробленому пристрої (позначення див. на рис. 3.2).

Експериментально встановлено залежність коефіцієнта пружно-пластичної деформації від величини прогину зразка при різних часових режимах УФО композицій (рис. 3.4). На кривій залежності коефіцієнта f_k від величини Δl для необроблених зразків спостерігали три характерні області поведінки матеріалу при збільшенні сили навантаження:

- ділянка незначних навантажень, яка характеризує область пружних деформацій і відзначається порівняно високими значеннями f_k ;

- ділянка стабілізації навантажень, що характеризує повзучість КМ внаслідок релаксації залишкових напружень, локального руйнування КМ та перегрупування фізичних зв'язків;

- ділянка пластичної деформації і руйнування матеріалу.

Встановлено, що неопромінені композити характеризуються максимальними величинами абсолютних деформацій. Значний вміст золь-фракції та недостатній ступінь зшивання зв'язувача, у тому числі і у ЗПШ таких КМ, зумовлює інтенсивний перебіг процесів перегрупування кінцевих груп макромолекул та глобулярних утворень у композитах. Підтвердженням цього є достатньо широка ділянка стабілізації навантажень.

Опромінені протягом 15...30хв. композити характеризуються значною областю пружних та, в окремих випадках, – областю пластичних деформацій (рис. 3.4,а,б). Це свідчить про формування матеріалу зв'язувача, що характеризується значним ступенем зшивання. Високі показники коефіцієнта пружно-пластичної деформації та незначна величина абсолютних деформацій, порівняно з неопроміненими КМ, також свідчать про формування матеріалів зі значним вмістом гель-фракції. Зазначимо, що криві залежності відносного видовження зразків від температури (рис. 3.1) та криві залежності коефіцієнта f_k від абсолютної деформації КМ при згинанні (рис. 3.4) корелюють. Встановлено, що діапазон ділянки склування та ділянки стабілізації навантажень залежить від об'єму гель-фракції у КМ. Доведено, що межі вказаних ділянок залежать від густини ЗПШ, ступеня зшивання зв'язувача та швидкості перегрупування макромолекул під впливом теплового поля і механічного навантаження.

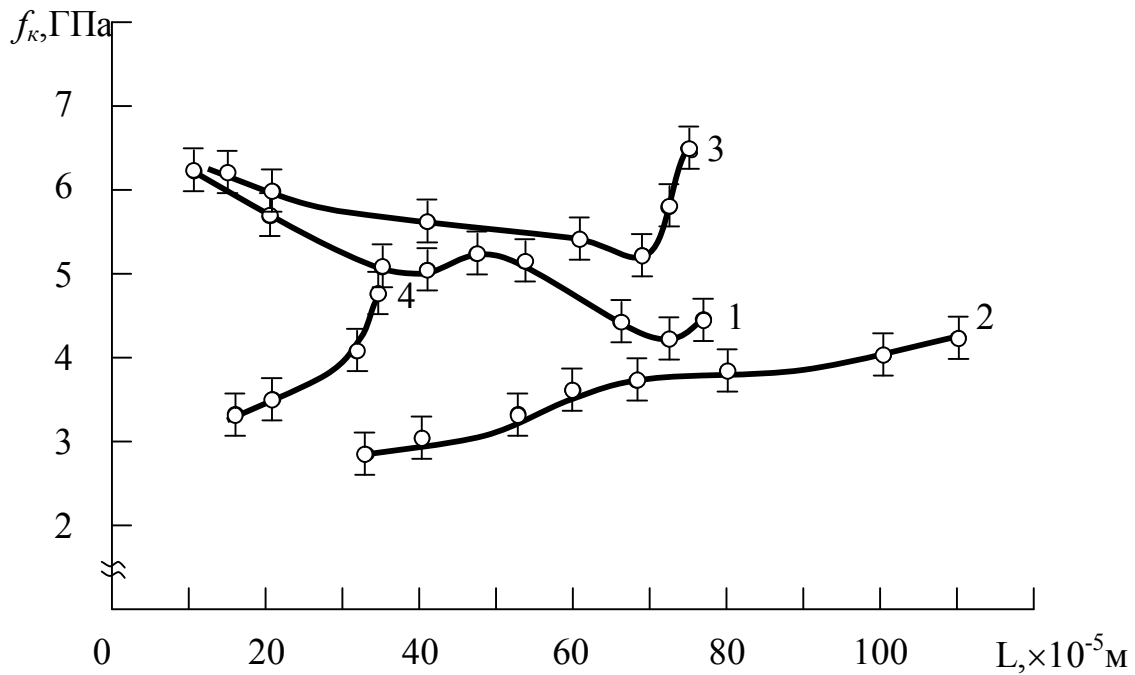


Рис. 3.4,а. Залежність коефіцієнта пружно-пластичної деформації від тривалості УФО та величини прогину КМ, наповненого газовою сажею (50мас.ч. на 100мас.ч. зв'язувача): 1 – контрольний зразок без УФО; 2 – 5хв.; 3 – 15хв.; 4 – 30хв.

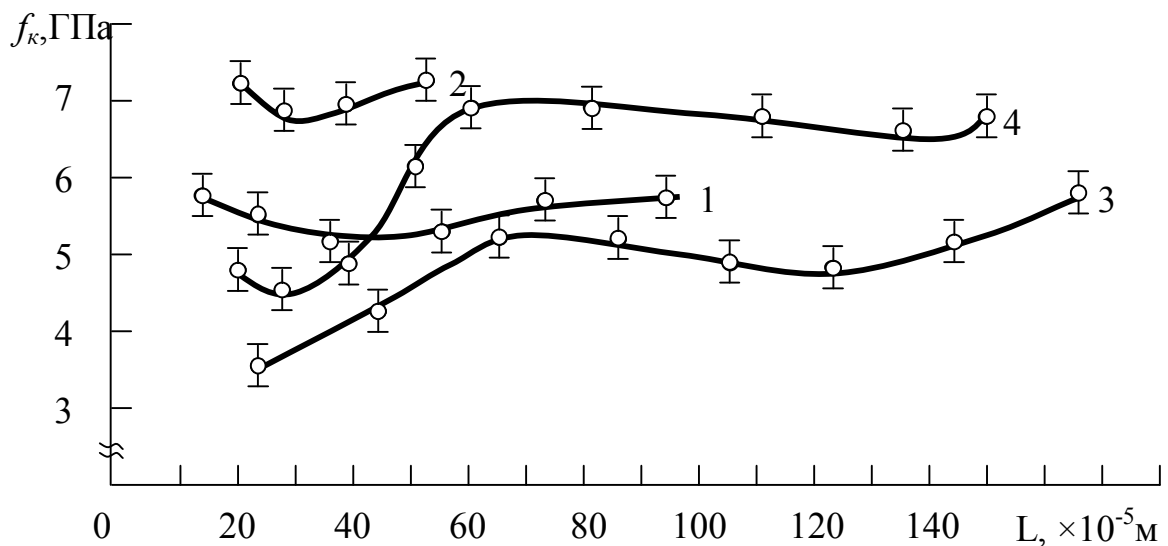


Рис. 3.4,б. Залежність коефіцієнта пружно-пластичної деформації від тривалості УФО та величини прогину КМ, наповненого оксидом хрому (50мас.ч. на 100мас.ч. зв'язувача): 1 – контрольний зразок без УФО; 2 – 5хв.; 3 – 15хв.; 4 – 30хв.

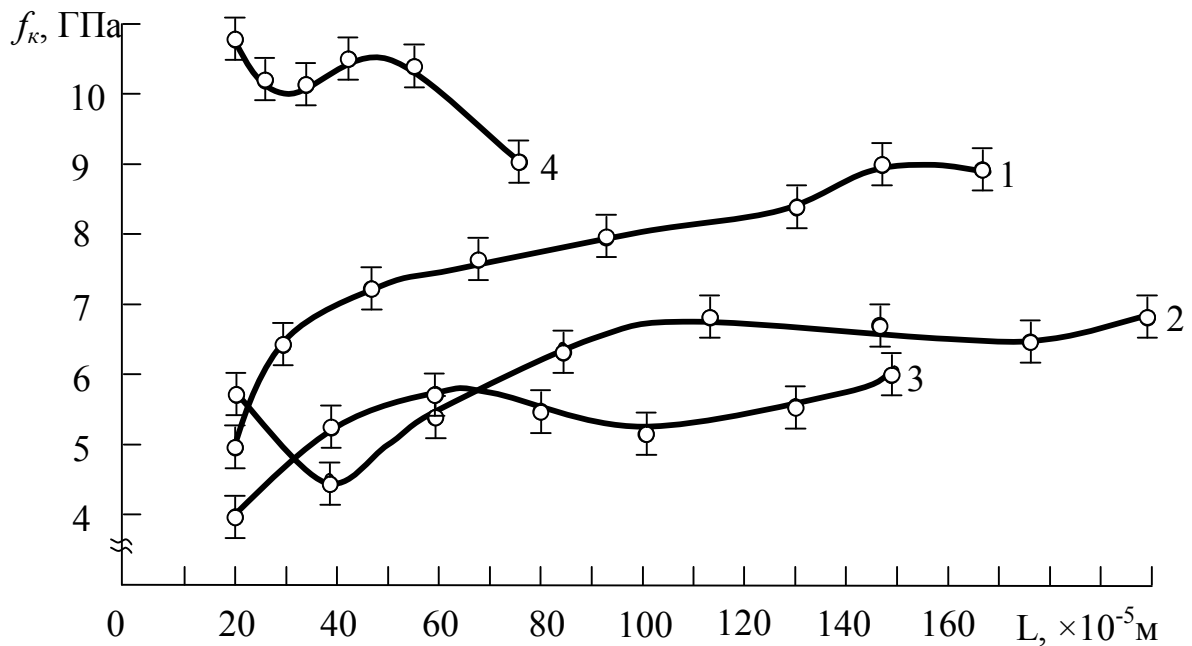


Рис. 3.4,в. Залежність коефіцієнта пружно-пластичної деформації від тривалості УФО та величини прогину КМ, наповненого електрокорундом (50мас.ч. на 100мас.ч. зв'язувача): 1 – контрольний зразок без УФО; 2 – 5хв.; 3 – 15хв.; 4 – 30хв.

Отже, досліджено у комплексі теплофізичні і фізико-механічні властивості необроблених і оброблених УФО епоксикомпозитів. Показано кореляційну залежність впливу тривалості УФО епоксидних композицій на теплофізичні і фізико-механічні властивості КМ. Встановлено, що ступінь зшивання полімерної матриці після УФО залежить від хімічної активності і магнітної природи дисперсного наповнювача. Показано можливість прогнозованого регулювання експлуатаційних характеристик КМ за рахунок комплексного впливу УФО та науково-обґрунтованого вибору наповнювача феро- і парамагнітної природи, внаслідок чого досягали синергічного ефекту у поліпшенні фізико-механічних і теплофізичних властивостей епоксикомпозитів.

3.2. Дослідження механізму зміни властивостей матеріалів при ультрафіолетовому опроміненні композицій

Основними вимогами, які ставляться до виробів і покриттів на основі епоксидних КМ, є підвищення їх експлуатаційних

характеристик, зокрема – адгезійної та когезійної міцності, причому важливе значення має підвищення густини і ступеня зшивання композитів [5, 8]. Тому, при розробленні нових матеріалів з підвищеними експлуатаційними характеристиками, у тому числі, і високою корозійною тривкістю та стійкістю до спрацювання, необхідно враховувати фактори, які визначають фізичну та хімічну взаємодію на межі поділу фаз при зшиванні КМ. Зазначимо, що такі градієнтні системи є кінетичною неоднорідними і термодинамічно нерівноваженими на різних етапах формування матеріалу у виробі, що зумовлено різною фізичною природою компонентів.

Перспективним, з точки зору покращення фізико-механічних властивостей композитів, є використання фотохімічного методу модифікування матеріалів [82, 102, 106]. Встановлено, що поглинувши квант ультрафіолетового світла, молекула олігомера переходить у збуджений стан, причому від основного ланцюга відділяються сегменти чи окремі їх групи з утворенням вільних радикалів [102]. Такі радикали можуть взаємодіяти з киснем, іншими радикалами, макромолекулами чи активними центрами на поверхні дисперсних часток, що і визначає властивості полімеркомпозитів. Виходячи з цього, досліджено вплив УФО олігомерних епоксидних композицій, що містять наповнювачі різної хімічної і магнітної природи, на кінетику утворення вільних радикалів і перебіг процесу зшивання епоксидного зв'язувача у ЗПШ навколо дисперсних часток. Такі процеси визначають вміст гель-фракції у гетерогенних системах і, як наслідок, адгезійну та когезійну міцність КМ.

Формування КМ з використанням попереднього УФО покращує структуроутворення у епоксидних композитах порівняно з необробленими матеріалами. Рівномірний розподіл дисперсних часток наповнювача у об'ємі епоксидного олігомера і на поверхні основи, а також взаємодія вільних радикалів з активними центрами на поверхні часток у ЗПШ навколо наповнювача сприяє не тільки підвищенню густини і ступеня зшивання поверхневих шарів, але й збільшує їх об'єм. Крім того, підвищується швидкість перебігу фізико-хімічних процесів на межі поділу фаз. Це суттєво поліпшує фізико-

механічні і теплофізичні властивості КМ та покриттів на їх основі.

Попередньо встановлено залежність фізико-механічних і теплофізичних властивостей КМ, наповнених частками різної хімічної і магнітної природи, від тривалості УФО композицій на стадії їх формування [104-106]. Показано, що фізико-механічні і теплофізичні властивості КМ значно залежать від тривалості опромінення композицій, а також від фізичної природи введеного у епоксидний олігомер дисперсного наповнювача. З метою детальнішого вивчення механізму перебігу фізичних і хімічних процесів на межі поділу фаз під час УФО епоксидних композицій досліджено вміст гель-фракції у КМ при різній тривалості опромінення матеріалу.

Встановлено, що при УФО композицій з частками газової сажі і оксиду хрому протягом $\tau=2\dots 7$ хв. формуються композити, у яких вміст гель-фракції зменшується відносно необроблених матеріалів (рис. 3.5).

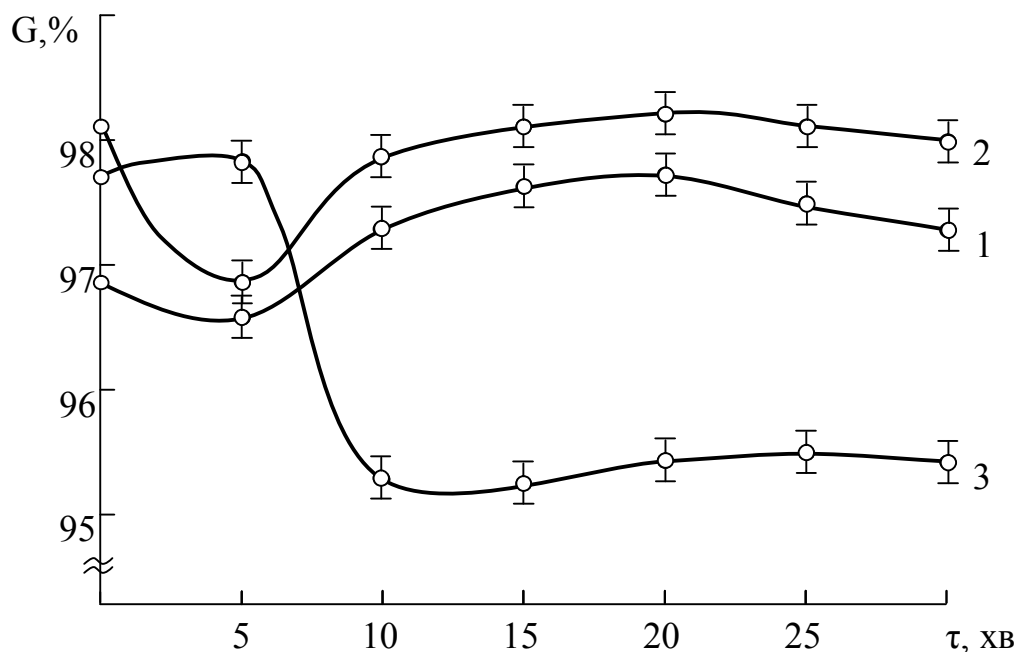


Рис. 3.5. Вплив тривалості УФО епоксидних композицій на вміст гель-фракції у КМ, що містять (50мас.ч. на 100мас.ч. епоксидної смоли): 1 – газова сажа; 2 – оксид хрому; 3 – електрокорунд.

Однак, збільшення тривалості УФО композицій з цими наповнювачами до $\tau=18\ldots 20$ хв. забезпечує підвищення вмісту гель-фракції з 96,8 до 98,3%. Це свідчить про те, що ступінь зшивання матеріалу зв'язувача у ЗПШ навколо наповнювача відбувається лише при оптимальній тривалості УФО. Навпаки, при УФО композицій з частками електрокорунду протягом $\tau=2\ldots 7$ хв. формуються композити, у яких вміст гель-фракції підвищується відносно необроблених матеріалів (рис. 3.5). Збільшення тривалості УФО композицій з частками електрокорунду призводить до зменшення вмісту гель-фракції у композитах.

Під час взаємодії вільних радикалів з макромолекулами або з активними центрами на поверхні дисперсних часток одночасно відбуваються процеси поверхневого і об'ємного окиснення активних макромолекул і вільних радикалів [102, 106]. Такі процеси відбуваються одночасно, але з різною швидкістю, залежно від вмісту і природи наповнювача, тривалості УФО, температури, вологості зовнішнього середовища та ін. Встановлено (рис. 3.5), що важливий вплив на вміст гель-фракції у КМ має тривалість опромінення, вміст і природа наповнювача, який спричиняє "тіньовий ефект", що полягає у екрануванні ультрафіолетових променів та перешкоджає їх проникненню у об'єм композиції [82]. Висока активність поверхні дисперсних добавок (хімічна, термодинамічна, кінетична, магнітна) забезпечує інтенсивну міжфазову взаємодію вже на початкових етапах зшивання епоксикомпозитів [84, 89]. Водночас опромінення композицій приводить до утворення активних радикалів, які мають високу рухливість, що забезпечує перехід більшого відсотку олігомера, порівняно з необробленим матеріалом, у стан ЗПШ. Такі фізичні процеси підвищують вміст гель-фракції у КМ (рис. 3.5). Однак, одночасно вільні радикали окиснюються, взаємодіючи з акцепторами повітряного середовища, зокрема, з киснем, що призводить до блокування активних радикалів зразу ж після їхнього утворення. Такі процеси відбуваються спочатку на поверхні опроміненої композиції, а при збільшенні тривалості опромінення, окиснення, як і активація макромолекул з утворенням вільних радикалів, розповсюджується у об'єм

олігомерної композиції [105]. Виявлено ланцюгову реакцію утворення радикалів навіть і після припинення дії УФО. Тобто спостерігали “пост-ефект”. Зазначимо, що одночасна конкуруюча взаємодія вільних радикалів з наповнювачем або з молекулами кисню, а також часові параметри “пост-ефекту” суттєво залежать від активності дисперсних часток.

Встановлено, що частки дисперсного наповнювача при УФО також перебувають у збудженому стані, втрачаючи при цьому вільні електрони [106]. Це також зумовлює інтенсивнішу фізичну взаємодію вільних радикалів з активними центрами на поверхні часток. Крім того, вплив магнітного поля ферромагнітних часток газової сажі та, у меншій мірі, парамагнітного оксиду хрому, порівняно з діамагнітним електрокорундом, зумовлює орієнтацію ланцюгів макромолекул і вільних радикалів у ЗПШ навколо наповнювача. При цьому опромінення композицій протягом $\tau=18\dots 20$ хв. забезпечує утворення достатньої кількості радикалів (при вибраному вмісті наповнювача – 50мас.ч. на 100мас.ч. епоксидної смоли) для отримання композитів з високим вмістом гель-фракції. Навпаки, введення як наповнювача електрокорунду не забезпечує суттєвого зростання вмісту гель-фракції у КМ в процесі УФО (збільшення вмісту гель-фракції при УФО протягом $\tau=5\dots 7$ хв. знаходиться в межах похибки експерименту). Збільшення тривалості УФО призводить до процесів окиснення активних макромолекул радикалів, які переважають над процесами зшивання, що зумовлено невисокою хімічною активністю часток електрокорунду до епоксидного зв'язувача.

М.Ліцовим висловлено припущення про недоцільність обробки УФО олігомерних композицій зі значним вмістом дисперсних добавок, у зв'язку з можливим екрануванням частками проникнення ультрафіолетового світла у об'єм зв'язувача [82]. Однак, як зазначалося вище, для значного поліпшення фізико-механічних властивостей КМ необхідно вводити у олігомер не менше 50...80мас.ч. наповнювача на 100мас.ч. епоксидної смоли ЕД-20. Крім того, частки наповнювача під впливом УФО також перебувають у активному стані, що поліпшує фізичну і хімічну взаємодію на межі поділу фаз. Тому, цікавим з наукової і практичної точки

зору, було дослідити явище “тіньового ефекту” і його вплив на перебіг процесів окиснення вільних радикалів або їхньої взаємодії з частками дисперсного наповнювача.

На рис. 3.6 і рис. 3.7 наведено результати залежності адгезійної міцності і залишкових напружень від відносної величини опроміненої ультрафіолетом наважки композиції. Зазначимо, що наповнювач вводили у олігомер при вмісті 50мас.ч. на 100мас.ч. епоксидної смоли, а тривалість опромінення композицій становила $\tau=20\pm 0,2$ хв. При випробуваннях змінювали лише об’єм опромінених композицій. Адгезійну міцність КМ до металевої основи досліджували, вимірюючи руйнівне напруження при рівномірному відриві пари склеєних зразків (“метод грибків”). Дослідження проводили згідно з ГОСТ 14760-69, вимірюючи силу відривання клейових з’єднань сталених зразків на розривній машині Р-5 при швидкості навантаження 10Н/с (рис. 3.8).

Абсолютне значення адгезійної міцності визначали за формулою:

$$\sigma_a = \frac{F}{S},$$

де:

F – навантаження, при якому відбувалось руйнування клейового з’єднання;

S – площа клейового з’єднання.

Експериментально встановлено, що збільшення об’єму опроміненого епоксидного олігомера у три рази призводить до зменшення адгезійної міцності зв’язувача з 49,42 до 49,39МПа, а залишкові напруження зростають з 2,44 до 2,48МПа. Така різниця у фізико-механічних властивостях КМ, залежно від об’єму опроміненої композиції, знаходиться у межах похибки експерименту. У композитах з частками наповнювача після збільшення об’єму опроміненої наважки у три рази встановлено суттєве збільшення адгезійної міцності (на 12...32%) та зниження залишкових напружень (на 24...34%) (рис. 3.6, рис. 3.7).

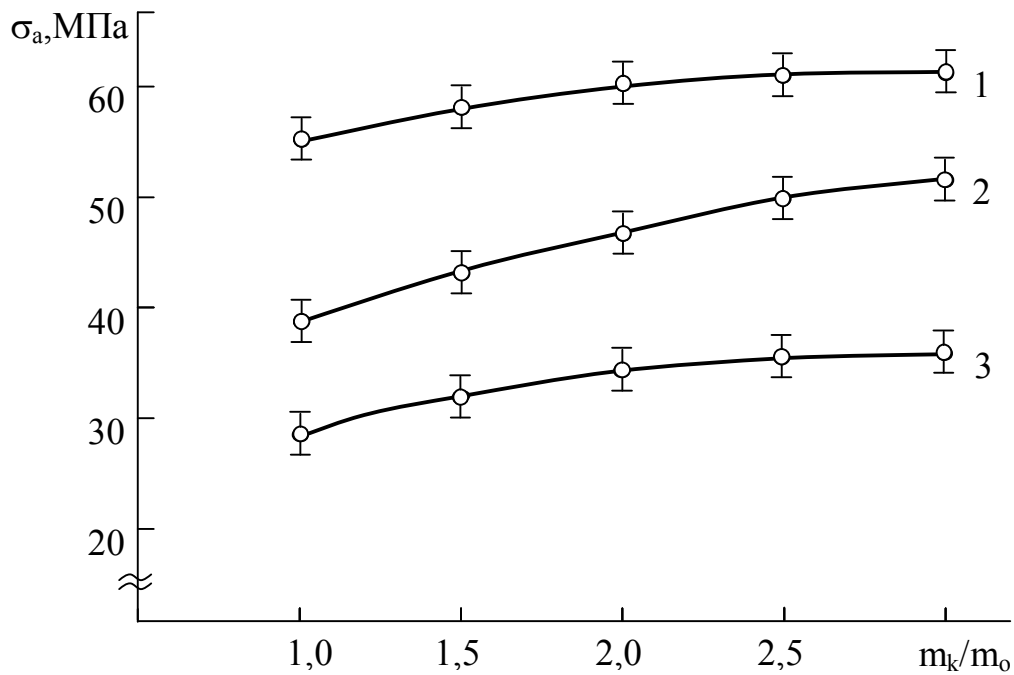


Рис. 3.6. Залежність адгезійної міцності КМ від відносної величини обробленої УФО наважки композиції m_k/m_0 ($m_0=100\text{г}$), що містить: 1 – газова сажа; 2 – оксид хрому; 3 – електрокорунд.

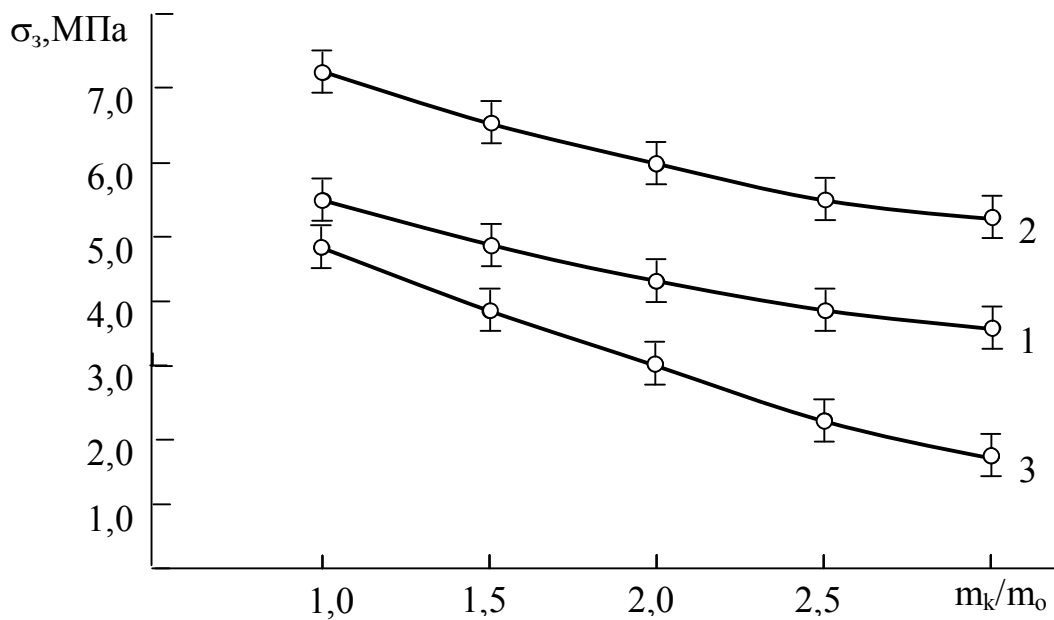


Рис. 3.7. Залежність залишкових напружень у КМ від відносної величини обробленої УФО наважки композиції m_k/m_0 ($m_0=100\text{г}$), що містить: 1 – газова сажа; 2 – оксид хрому; 3 – електрокорунд.

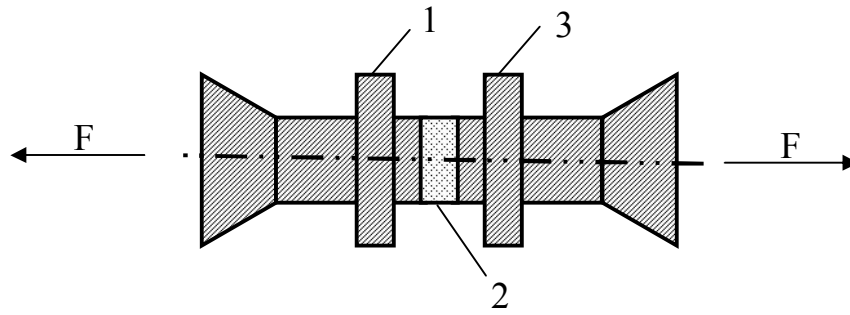


Рис. 3.8. Схема формування зразків для дослідження адгезійної міцності композитів: 1,3 – основа зі сталі Ст.3; 2 – композиція.

Під збільшенням величини наважки розуміємо зростання товщини композицій з частками наповнювача, які опромінюються. При цьому вміст часток у одиниці об'єму зв'язувача, площа поверхні, яка опромінюється, залишаються сталою. Виходячи з цього можна констатувати, що кількість фотонів ультрафіолетового світла, які попадають на одиницю площі поверхні композиції залишається також сталою, а, отже, основне значення у покращенні фізико-механічних властивостей КМ внаслідок УФО має "пост-ефект". Позитивний вплив наповнювача на перебіг фізико-хімічних процесів у матеріалі при "пост-ефекті" можна пояснити такими чинниками.

1. Активні радикали, що виникають при УФО, проникаючи у об'єм композиції, а ймовірність цього зростає з часом при збільшенні ентропії системи, забезпечують ланцюгову реакцію активації макромолекул з утворенням нових радикалів ("пост-ефект"). Ймовірність рекомбінації таких новоутворених радикалів у об'ємі зв'язувача не така значна, як на поверхні композиції, що сприяє їхній взаємодії з активними центрами на поверхні наповнювачів.

2. Внаслідок поглинутої ззовні квантової енергії у вигляді фотонів ультрафіолетового світла зростає ентропія гетерогенної системи і ентальпія дисперсних часток. Одночасно відбувається рекомбінація радикалів та макромолекул, що безумовно покращує змочування адгезивом субстрату. Це, у свою чергу, поліпшує міжфазову взаємодію і, відповідно, адгезійну та когезійну міцність КМ.

3. Значний вміст часток наповнювача, при збільшенні величини наважки, з одного боку може сприяти “тіньовому ефекту”, однак, з іншого боку забезпечує більшу взаємодію активних радикалів з наповнювачем за рахунок “пост-ефекту”. Це сприяє меншому їх окисненню у об’ємі матеріалу, хоча у поверхневих шарах композиції процеси взаємодії вільних радикалів з акцепторами повітряного середовища переважають.

4. Висока ентальпія опроміненої системи забезпечує взаємодію макромолекул з активними центрами на поверхні дисперсних часток як у об’ємі композитів, так і біля поверхні основи. Це зумовлює значну релаксацію залишкових напружень у процесі формування матеріалу та після термооброблення КМ, що підвищує їх експлуатаційні характеристики.

Виходячи з цього можна стверджувати, що явище “тіньового ефекту” має місце на початкових стадіях УФО композицій з високим вмістом дисперсного наповнювача. При збільшенні тривалості УФО композицій спостерігали інтенсивне утворення вільних радикалів. Такий процес відбувається навіть і після припинення УФО матеріалів (“пост-ефект”), що забезпечує їх активну взаємодію з поверхнею часток наповнювача або макромолекулами зв’язувача.

Отже, експериментальними дослідженнями доведено ефективність попереднього оброблення епоксидних композицій ультрафіолетовим опроміненням з метою підвищення вмісту гель-фракції і поліпшення фізико-механічних властивостей епоксикомпозитів. Встановлено, що важливе значення для поліпшення властивостей КМ має тривалість УФО, вміст і природа дисперсного наповнювача. Тому для отримання матеріалу з високими експлуатаційними характеристиками слід врахувати комплекс факторів: тривалість УФО та природа наповнювачів. Зазначимо, що при виборі наповнювачів слід враховувати не лише їх дисперсність, питому площу чи топологію поверхні, але й магнітні властивості, хімічну, термодинамічну та кінетичну активність. Керуючи наведеними факторами забезпечують поліпшення взаємодії на межі поділу фаз, що зумовлює формування матеріалів з високими показниками когезійної міцності КМ.

3.3. Фізико-хімічні процеси при формуванні епоксидних композитів під дією ультрафіолетового опромінення

Сьогодні проведено широкий комплекс досліджень з метою визначення оптимальних температурно-часових параметрів полімеризації, поліконденсації та умов синтезу нових композитів. Теоретичними та експериментальними дослідженнями було встановлено часові параметри старіння і втоми термореактивних матеріалів під впливом зовнішніх енергетичних полів. Однак, дослідження фізико-хімічних процесів при структуроутворенні наповнених реактопластів у в'язко-текучому стані при дії зовнішніх полів, зокрема ультрафіолетового опромінення, не приділено достатньої уваги. Тому дослідження кінетики структуроутворення наповнених реактопластів на основі епоксидної діанової смоли, встановлення механізму перебігу фізико-хімічних процесів активації макромолекул та ініціювання міжфазової взаємодії у композиції в процесі УФО є актуальним завданням сучасного матеріалознавства та технології формування епоксикомпозитів.

3.3.1. Вплив ультрафіолетового опромінення на умовну в'язкість епоксидних композицій

При дослідженні були зроблені такі припущення. Активація ланцюгів макромолекул внаслідок УФО олігомерної композиції при незначних часових параметрах відбуватиметься з таких причин [80-82, 104-106]:

1. Внаслідок зовнішнього УФО епоксидної композиції збільшується потенціальна енергія гетерогенної системи, що супроводжується зміною валентних кутів і міжатомних відстаней у ланцюгах макромолекул. Постійне зростання внутрішньої енергії системи призводить до локалізації потенціальної енергії на ділянках основних ланцюгів макромолекул. Це зумовлює формування проміжного активного стану на окремих ділянках макромолекул, який характеризується збільшенням напружень між хімічними зв'язками, що призводить до їхнього руйнування. Крім того, збільшення міжатомних відстаней при деформації основного

ланцюга, зниження енергії зв'язків супроводжується перерозподілом потенціальної енергії між макромолекулами олігомера. На наш погляд, відбувається розрив ланцюгів макромолекул у замкнутій термодинамічно неврівноваженій системі.

2. Присутність будь-якого реагента або акцептора, що взаємодіє з атомами головного ланцюга і, таким чином, послаблює зв'язок між ними, також є причиною розриву ланцюгів макромолекул. Враховуючи те, що УФО епоксидних композицій проводили на повітрі, стверджували, що основним акцептором, який взаємодіє з радикалами у поверхневих шарах олігомера є кисень. Взаємодія молекул кисню з макрорадикалами приводить до утворення стабільних перекисів.

3. Введення дисперсних мінеральних добавок як наповнювачів також прискорює активацію макромолекул та утворення вільних радикалів з одного боку і зміну конформацій макромолекул з іншого боку. Важливе значення у такому випадку має хімічна активність і магнітна природа дисперсного наповнювача, а також топологія його поверхні.

Для підтвердження припущень досліджено умовну в'язкість та зміну маси наповнених систем у процесі та після опромінення композицій. Як наповнювачі для епоксидного зв'язувача вибрано дисперсні порошки феро- (газова сажа), пара- (оксид хрому) та діамантної (електрокорунд) природи з дисперсністю 60...63 мкм. Для видалення вологи дисперсні частки вакуумували та додатково термообробляли при $T=423\text{K}$ протягом $\tau=2$ год.

Експериментально встановлено, що у процесі УФО епоксидних композицій умовна в'язкість гетерогенних систем монотонно знижується зі збільшенням тривалості опромінення (рис. 3.9). Показано, що інтенсивне зменшення умовної в'язкості епоксидних композицій відбувається у початковий період УФО ($\tau=5...10$ хв.), а подальше збільшення тривалості опромінення не приводить до суттєвого поліпшення реологічних властивостей гетерогенних систем. Зазначимо, що опромінення ненаповненого епоксидного зв'язувача забезпечує

суттєвіше зниження показників умовної в'язкості, порівняно з наповненими композиціями.

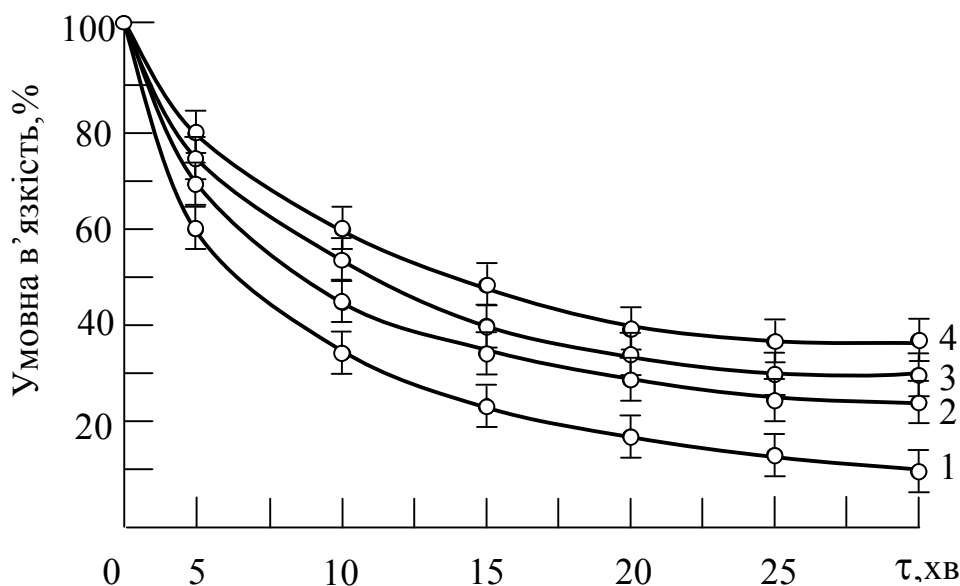


Рис. 3.9. Залежність умовної в'язкості композицій від тривалості УФО при наповненні (мас.ч.): 1-ЕД-20; 2- ЕД-20+електрокорунд (2:1); 3- ЕД-20+оксид хрому (2:1); 4- ЕД-20+газова сажа (2:1).

При обґрунтуванні процесу активації макромолекул під час УФО слід враховувати особливості будови ланцюгів епоксидного олігомера, природу, вміст і дисперсність часток наповнювача, що визначає міжмолекулярну взаємодію та конформацію надмолекулярних утворень, а також рухливість макромолекул. Вище було зазначено, що за однакових умов опромінення композицій ймовірність утворення активних радикалів визначається співвідношенням сил міжмолекулярної взаємодії і міцністю зв'язків у ланцюгах молекул. Припускали, що інтенсивність утворення радикалів буде вищою для епоксидних систем з більшою міжмолекулярною рухливістю у зв'язувачі та значною кількістю фізичних зв'язків макромолекул з активними центрами на поверхні дисперсних часток. Доведено, що при опроміненні олігомерів у в'язкотекучому стані збільшення внутрішньої енергії системи визначається енергією міжмолекулярних зв'язків, енергією валентних зв'язків головного ланцюга та енергією фізичних взаємодій сегментів молекул з центрами на поверхні наповнювача. Очевидно,

що інтенсивність активації макромолекул, в основному, залежить від жорсткості системи у в'язкотекучому стані, яка, у свою чергу, визначається величиною Ван-дер-Ваальсових сил та кількістю фізичних зв'язків між наповнювачем і олігомером.

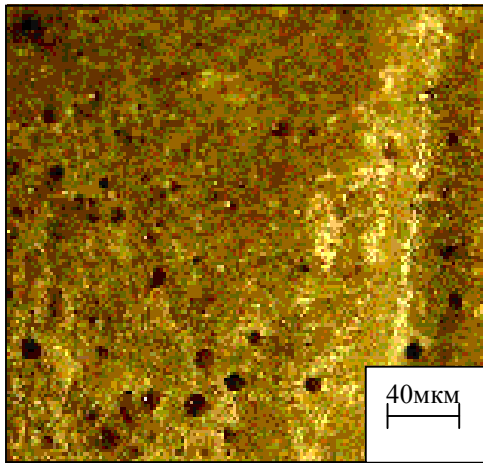
Отже, хімічна природа наповнювача та стан поверхні дисперсних часток мають суттєве значення при активації макромолекул внаслідок УФО. Враховуючи те, що молекули епоксидного олігомера є полярними, слід очікувати впливу магнітної природи дисперсних часток на процеси структуроутворення у зв'язувачі під час УФО. Припускали, що некомпенсований магнітний момент феро- і, частково, парамагнітних часток, на відміну від діамагнетиків, взаємодіє з макромолекулами олігомера, утворюючи фізичні зв'язки вже на початковому етапі суміщення компонентів. Це, у свою чергу, також впливає на активацію макромолекул, а з часом, і утворення вільних радикалів у процесі УФО композицій. Тому при аналізі механізму активації макроланцюгів з утворенням вільних радикалів слід враховувати два фактори, які визначають перебіг цього процесу. Це – кінетичний фактор, що враховує швидкість хімічних перетворень і залежить від жорсткості макромолекул та міжфазової взаємодії. Важливе значення має також термодинамічний фактор, що враховує кількість поглинутої енергії, температурні характеристики та ентропію системи. З точки зору термодинаміки, у процесі УФО олігомерної композиції поряд з активацією ланцюгів відбувається незворотнє взаємне переміщення макромолекул. При цьому зростає температура, внаслідок збільшення внутрішньої енергії композиції, забезпечуючи іншу орієнтацію відносного розміщення структурних елементів у об'ємі гетерогенної системи. Це приводить до того, що окремі ланцюги або сегменти у момент різкого зниження міжмолекулярної взаємодії (початковий етап УФО) з сусідніми ланцюгами приймають термодинамічно вигідніші конформації. Експериментально встановлено, що умовна в'язкість при збільшенні тривалості опромінення зменшується (рис. 3.9). При збільшенні тривалості опромінення в'язкість композицій зменшується за рахунок інтенсифікації міжмолекулярної рухливості, у тому числі, і біля поверхні дисперсних часток.

Енергетичні бар'єри перешкоджають відновленню попередніх конформацій макромолекул. Отже, при однаковій поглинутій зовні енергії на одиницю об'єму олігомера відбувається перерозподіл напружень у цьому об'ємі.

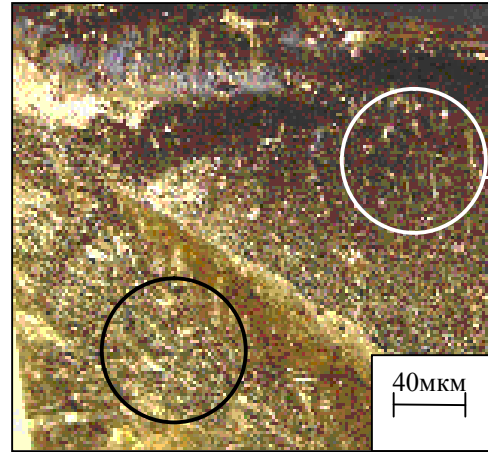
Зокрема, внаслідок активації зв'язувача відбувається фізична взаємодія ланцюгів макромолекул, що мають конформацію лінійної асиметричної форми, з наповнювачем. Це збільшує жорсткість системи, що сприяє утворенню вільних радикалів з меншим ступенем асиметрії. Водночас, процес активації макромолекул глобулярної конформації, у яких напруження перерозподіляються між надмолекулярними зв'язками, відбувається повільніше. Внаслідок взаємодії таких надмолекулярних структур з дисперсними частками при одночасному УФО відбувається збільшення об'єму надмолекулярних утворень, що поліпшує реологічні властивості композицій. Методом оптичної мікроскопії встановлено, що при наповненні епоксидного зв'язувача частками оксиду хрому формується однорідна структура полімера (рис. 3.10). Доведено, що навколо дисперсних добавок формується матеріал зі значними залишковими напруженнями у стані ЗПШ, які мають високий ступінь зшивання, порівняно з полімером у об'ємі композиту [91]. Результати експериментальних досліджень (рис. 3.10) добре узгоджуються з результатами випробувань, наведених у працях авторів [51, 53, 54]. Зокрема, на прикладі композиту, наповненого оксидом хрому, можливо стверджувати, що поряд з глобулярною надмолекулярною структурою у матеріалі навколо дисперсних часток формуються вторинні структури у стані ЗПШ. Аналіз отриманих результатів дозволяє оцінити відмінність ступеня зшивання полімерного зв'язувача у поверхневих шарах від ступеня зшивання матеріалу у об'ємі. На наш погляд, УФО епоксидних композицій, яке зумовлює активацію макромолекул, сприяє збільшенню об'єму зв'язувача у стані ЗПШ. Це, у свою чергу, суттєво підвищує ступінь зшивання КМ.

Деяку іншу картину спостерігали при оптичному дослідженні зламу епоксикомпозиту, наповненого газовою сажею. Показано, що вплив хімічних і магнітних властивостей феромагнітних часток на макромолекули олігомера забезпечує

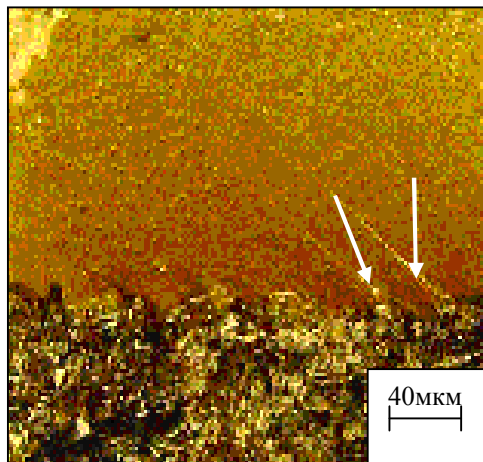
формування орієнтованих структурних елементів (рис. 3.10). Порівняно з КМ, наповнених оксидом хрому, у цьому випадку спостерігали, орієнтовані структурні елементи. Це свідчить про вплив хімічної, термодинамічної, кінетичної і магнітної активності наповнювача на структуроутворення опроміненого композиту. Встановлено, що введення в систему активних наповнювачів зумовлює збільшення неоднорідності структури композиту внаслідок адсорбційної взаємодії та гальмування релаксаційних процесів [64]. Отже, введення феромагнітного наповнювача, поряд з адсорбційною взаємодією з олігомером, зумовлює ще й фізичну взаємодію поверхні дисперсних часток з макромолекулами, внаслідок чого формується матеріал з напруженим станом [64].



а)



б)



в)

Рис. 3.10. Структура опроміненних протягом $\tau=10$ хв. композитів, що містять (50мас.ч):

- а) оксид хрому;
- б) газову сажу;
- в) електрокорунд.

Епоксикомпозити, наповнені електрокорундом, характеризуються яскраво вираженою неоднорідністю структури за товщиною матеріалу (рис. 3.10). У матеріалі спостерігали седиментацію наповнювача та повітряні включення, що суттєво знижують експлуатаційні характеристики епоксикомпозиту. Також спостерігали чітку межу поділу між наповнювачем і полімером, яка характеризується різким градієнтом залишкових напружень, про що свідчать структурні кратери у полімері на межі поділу фаз та лінії сколювання на поверхні зламу КМ (показано стрілками). Відсутність достатньої хімічної і фізичної взаємодії у системі можна пояснити значним зниженням умовної в'язкості композиції внаслідок УФО. Це призводить до погіршення тиксотропних властивостей композиту та втрати седиментаційної стійкості, що зумовлює погіршення фізико-механічних властивостей та виникнення анізотропії матеріалу. Очевидно, для підвищення експлуатаційних характеристик КМ з цим наповнювачем слід формувати гетерогенні композиції з частками різних розмірів.

Отже, у результаті дослідження встановлено синергічний ефект у поліпшенні структурних характеристик матеріалу внаслідок одночасної дії УФО макромолекул епоксидного олігомера та введення активного дисперсного наповнювача. Встановлено перебіг фізичних процесів взаємодії макромолекул з активними центрами на поверхні дисперсних часток. Це супроводжується утворенням фізичних зв'язків на початковій стадії структуроутворення епоксидних композицій. У результаті УФО зростає внутрішня енергія, активуються макромолекули і утворюються вільні радикали, підвищується температура системи, що приводить до збільшення рухливості сегментів макромолекул і бокових груп. Це, у свою чергу, забезпечує кращу адсорбційну взаємодію інгредієнтів олігомерної системи з одночасним підвищенням ступеня зшивання у ЗПШ зв'язувача, що поліпшує фізико-механічні і теплофізичні властивості епоксикомпозитів.

3.3.2. Вплив ультрафіолетового опромінення на формування вільних радикалів у композиціях

У процесі УФО у епоксидному олігомері відбуваються такі реакції: ініціювання ультрафіолетовими променями реакційно-активного ланцюга; зміна конформації ланцюга макромолекули (проміжний активний стан); руйнування ланцюга з утворенням вільних радикалів. Утворення вільних радикалів є результатом поглинутих ззовні ультрафіолетових променів молекулами. Показано, що такий стан є полірадикальним, тобто в межах однієї макромолекули виникає кілька радикалів, які у подальшому можуть зазнавати перетворень, зокрема – руйнування головних валентних зв'язків [98]. Припускали, що активація при УФО приводить до руйнування не обов'язково найслабших зв'язків основного ланцюга молекули [80]. При цьому у результаті опромінення можуть відокремитися не тільки мономери, але й значні сегменти полірадикального ланцюга, внаслідок впливу первинних вільних радикалів або міграції неспарених електронів.

З метою підтвердження цих припущень, а також для детальнішого вивчення поведінки макромолекул олігомерів у процесі активації досліджено структуру КМ методом ЕПР та ІЧ-спектроскопії. Встановлено, що руйнування ланцюгів макромолекул відбувається по $\equiv\text{C}-\text{O}-$ і $\equiv\text{C}-\text{H}$ зв'язках. Утворені при цьому макрорадикали мають невисоку рухливість внаслідок значних розмірів, а також внаслідок фізичної взаємодії з активними центрами на поверхні дисперсних часток. Руйнування макромолекул зумовлено нерівномірністю розподілу потенціальної енергії у межах ланцюгів. Крім того, методом ЕПР-спектроскопії встановлено зменшення кількості парамагнітних центрів у КМ після УФО композицій, що свідчить про підвищення ступеня зшивання матриці внаслідок інтенсивнішої, порівняно з макромолекулами, взаємодії радикалів з активними центрами на поверхні часток.

Рухливість макромолекул, утворення і взаємодія активних радикалів з центрами на поверхні наповнювача у процесі УФО приводять до зміни на ІЧ-спектрах КМ. На ІЧ-спектрах опромінених епоксидних композицій, порівняно з неопромі-

ними, спостерігали зміщення смуг поглинання карбонільних, карбоксильних і гідроксильних груп. Встановлено зменшення інтенсивності смуг поглинання, які відповідають гідроксильним і, частково, карбонільним групам. Це свідчить про зміну структури полімера, що пов'язано з формуванням хімічних і фізичних зв'язків при зшиванні епоксикомпозитів.

Взаємодія кисню, як акцептора, з макрорадикалами супроводжується утворенням стабільних перекисів, що перетворюються, за рахунок молекулярних перегрупувань, у кисневі кінцеві функціональні групи [98]. Реакції радикалів з компонентами зовнішнього середовища можуть стабілізувати або підвищити кінетичну активність зв'язувача, яка визначає подальшу поведінку радикалів. Тому, з метою детальнішого вивчення механізму взаємодії акцепторів з радикалами, а також для якісного порівняння впливу природи наповнювача і активності його поверхні, досліджено відносну зміну маси олігомерної композиції у процесі УФО.

Експериментально встановлено, що УФО олігомерних композицій протягом $\tau=30$ хв. забезпечує збільшення маси композицій на 1,6...2,2%, відносно початкового стану (рис. 3.11). Припускали, що це відбувається за рахунок взаємодії активних радикалів з акцепторами повітря. Однак, вплив кисню у епоксидній системі на активацію олігомерних ланцюгів зводиться не лише до рекомбінації вільних радикалів. На наш погляд, механізм акцепторної дії кисню у кінетично невірноваженій композиційній системі полягає в тому, що:

- кисень може приєднуватися до подвійних зв'язків активованого ланцюга, що зумовлює його руйнування;

- молекули кисню можуть взаємодіяти з активними центрами на поверхні дисперсного наповнювача – це зменшує можливість взаємодії активних радикалів з поверхнею дисперсних часток, що, відповідно, зменшує ступінь зшивання полімера у ЗПШ зв'язувача;

- кисень може взаємодіяти з утвореними в процесі УФО активними вільними радикалами і попереджувати їхню рекомбінацію з активними центрами на поверхні часток наповнювача.

Отже, є декілька механізмів впливу кисню на поведінку макромолекул олігомера у процесі УФО. Зазначимо, що, у більшості випадків, молекули кисню у композиції сприяють руйнуванню ланцюгів макромолекул. Вплив УФО на епоксидні композиції зумовлює перебіг широкого спектру фізичних процесів у матеріалі, які полягають в утворенні вільних радикалів, їх взаємодії з центрами на поверхні наповнювача, а також у взаємодії акцепторів з макрорадикалами. Встановлено, що збільшення тривалості опромінення відповідає новому стану композиційної системи з іншими характеристиками, які визначають подальші процеси активації зв'язувача (рис. 3.11).

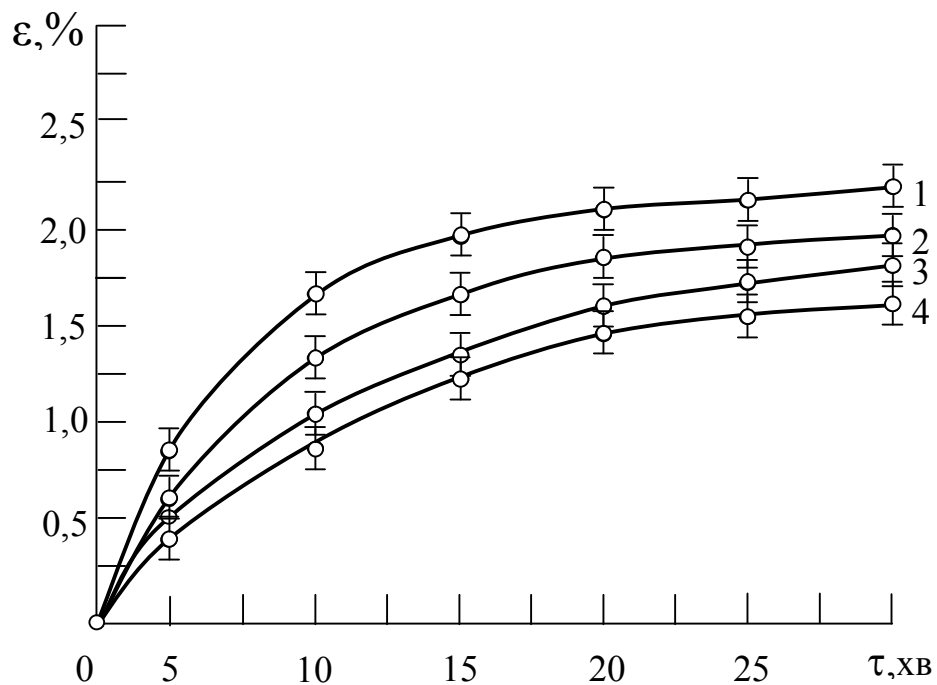


Рис. 3.11. Залежність відносного зростання маси олігомерної композиції від тривалості УФО при наповненні (мас.ч.): 1 – ЕД-20; 2 – ЕД-20 + електрокорунд (2:1); 3 – ЕД-20 + оксид хрому (2:1); 4 – ЕД-20 + газова сажа (2:1)

Одними з найважливіших фізичних процесів під час УФО композицій є активація макромолекул і рекомбінація вільних радикалів. Встановлено, що найінтенсивніше збільшення маси композицій відбувається у початковий період УФО ($\tau=5\dots 15$ хв.). Це можна пояснити інтенсивним утворенням радикалів, які можуть фізично взаємодіяти між собою і

центрами на поверхні часток, внаслідок чого формується просторова сітка полімера. При подальшому збільшенні тривалості УФО відбувається зменшення інтенсивності руйнування ланцюгів, а зростання маси композицій не є таким суттєвим. У цьому випадку процеси утворення радикалів переважають над процесами структуроутворення. При поясненні таких фізичних процесів слід зауважити, що акцепторами у такому стані системи, окрім активних центрів на поверхні наповнювача, є ще й рекомбіновані радикали і вільні електрони. Це зменшує взаємодію кисню з активними радикалами. Показано, що у цьому випадку маса композиції при збільшенні тривалості опромінення суттєво не змінюється (рис. 3.11).

Зазначимо, що процеси активації макромолекул киснем відбуваються не лише у процесі УФО, але й після припинення впливу зовнішнього опромінення. Встановлено незначне збільшення маси епоксидних композицій, після їхньої витримки на повітрі протягом $\tau=24$ год. (рис. 3.12).

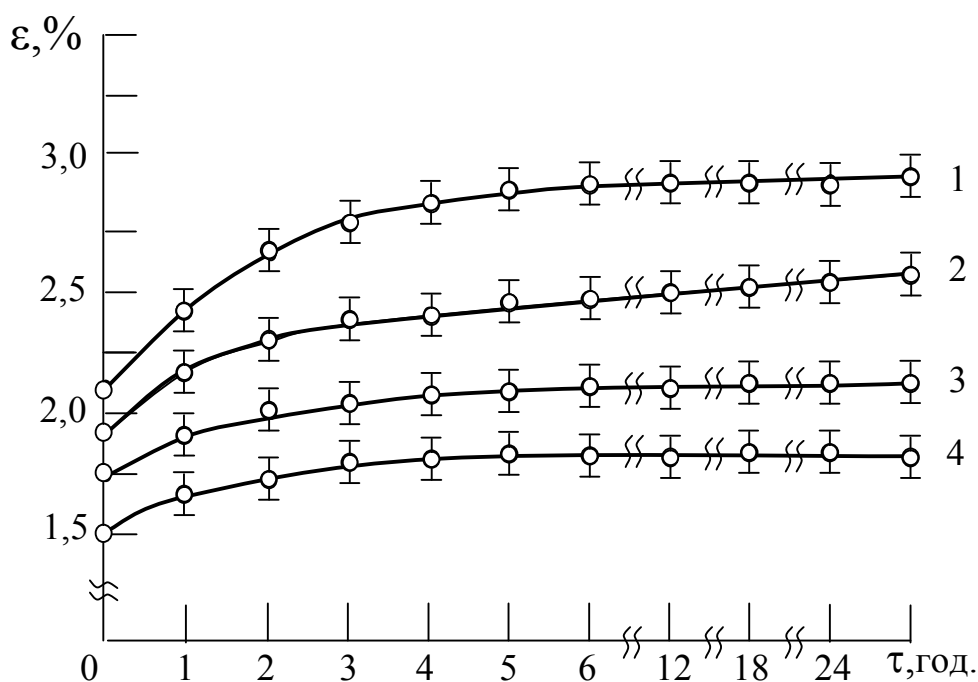


Рис. 3.12. Залежність маси олигомерних композицій від тривалості їх витримки на повітрі після УФО ($\tau=30$ хв.) при наповненні (мас.ч.): 1 – ЕД-20; 2 – ЕД-20+елктрокорунд (2:1); 3 – ЕД-20+оксид хрому (2:1); 4 – ЕД-20+газова сажа (2:1).

У початковий період витримки ($\tau=0,5\dots3,0$ год.) маса композицій інтенсивно збільшується, що можна пояснити зміною термодинамічного стану системи. Відомо, що внаслідок модифікування композицій ультрафіолетовими променями зростає температура композиції [98]. У зв'язку з цим зростає ймовірність активації ланцюгів вільними радикалами, що утворилися попередньо. Внаслідок підвищення внутрішньої енергії системи, як і температури, після УФО зростає рухливість і, відповідно, активність вільних радикалів. Тому при взаємодії з ланцюгами чи з іншими активними радикалами утворюється стабільніший вільний радикал. В результаті у початковий період після УФО відбувається ланцюгова реакція з рекомбінацією і одночасним утворенням нових вільних радикалів. Такі процеси частково нівелюються при зниженні ентропії та інших термодинамічних параметрів системи. Так, після витримки композицій на повітрі протягом $\tau=5\dots6$ год., суттєвого підвищення їх маси не спостерігали, що свідчить про зниження кількості активних радикалів внаслідок їх взаємодії з молекулами кисню і іншими вільними радикалами.

Важливим напрямком збільшення ефекту активації полімерних матеріалів під впливом УФО є використання, як ініціаторів і, частково, акцепторів, дисперсних часток наповнювача. Відомо, що у процесі зберігання на поверхні дисперсних часток формується оксидна плівка, яка попереджує фізико-хімічну взаємодію наповнювача з макромолекулами полімера [125]. Тому, з метою збільшення хімічної і кінетичної активності наповнювача, проводять його диспергування, травлення та інші види хімічного і механічного оброблення. Для збільшення кількості хімічно активних центрів на поверхні дисперсних часток проводили двогодинне термооброблення наповнювача при температурі $T=423$ К. Це приводить до виділення летючих речовин з поверхні дисперсних часток, що збільшує їхню поверхневу активність і ефективну питому площу поверхні. Аналіз результатів дослідження зміни маси композицій у процесі УФО та після опромінення композицій (рис. 3.11, рис. 3.12) і гетерогенних систем з термообробленим наповнювачем (табл. 3.4, табл. 3.5) дозволяє констатувати, що

технологія приготування інгредієнтів збільшує поверхневу активність дисперсних часток. Встановлено, що за однакових умов експериментальних досліджень ($P, V, T = \text{const}$) збільшення маси композицій з термообробленим наповнювачем не є значним, порівняно з масою олігомерних композицій на початку дослідження. Це можна пояснити впливом активних центрів на поверхні дисперсних часток на рекомбінацію вільних радикалів у олігомерній системі. Такі фізичні процеси блокують взаємодію молекул кисню з активними радикалами, що підтверджено експериментально (табл. 3.4, табл. 3.5).

Таблиця 3.4

Залежність маси полімерних композицій від тривалості УФО після термооброблення наповнювачів при $T=423\text{K}$

Наповнювач	$\varepsilon', \%$					
	5хв.	10хв.	15хв.	20хв.	25хв.	30хв.
Матриця	1,73	1,82	1,84	1,96	1,98	2,01
Газова сажа	0,98	1,12	1,24	1,26	1,29	1,34
Оксид хрому	1,11	1,28	1,33	1,46	1,48	1,52
Електрокорунд	1,43	1,52	1,58	1,64	1,69	1,74

У початковий період витримки ($\tau=0,5 \dots 3,0$ год.) маса композицій інтенсивно збільшується, що можна пояснити зміною термодинамічного стану системи. Відомо, що внаслідок модифікування композицій ультрафіолетовими променями зростає температура композиції [98]. У зв'язку з цим зростає ймовірність активації ланцюгів вільними радикалами, що утворилися попередньо. Внаслідок підвищення внутрішньої енергії системи, як і температури, після УФО зростає рухливість і, відповідно, активність вільних радикалів. В результаті, у початковий період після УФО відбувається ланцюгова реакція з рекомбінацією і одночасним утворенням нових вільних радикалів. Такі процеси частково нівелюються

при зниженні ентропії та інших термодинамічних параметрів системи. Так, після витримки композицій на повітрі протягом $\tau=5\dots 6$ год., суттєвого підвищення їх маси не спостерігали, що свідчить про зниження кількості активних радикалів внаслідок їх взаємодії з молекулами кисню та іншими вільними радикалами.

Таблиця 3.5

Залежність маси епоксидних композицій від тривалості їх витримки на повітрі після УФО ($\tau=30$ хв.) композицій і термооброблення дисперсних часток при $T=423$ К

Наповнювач	ε'' , %								
	1 год.	2 год.	3 год.	4 год.	5 год.	6 год.	12 год.	18 год.	24 год.
Матриця	2,39	2,47	2,62	2,64	2,68	2,74	2,72	2,75	2,76
Газова сажа	1,38	1,41	1,43	1,45	1,45	1,46	1,45	1,47	1,47
Оксид хрому	1,64	1,76	1,82	1,87	1,93	1,96	1,98	1,99	2,03
Електрокорунд	1,87	2,06	2,21	2,34	2,38	2,37	2,40	2,41	2,43

Крім того, опис механізму акцепторної дії часток оксидів металів не буде повним без врахування магнітної природи наповнювача. Результати дослідження дозволяють стверджувати про суттєвий вплив магнітної сприйнятності порошків на реологічні властивості і зміну маси композицій у процесі УФО. Встановлено, що введення у систему часток феромагнітної природи (газова сажа) зумовлює незначне зростання маси композицій у процесі УФО, порівняно з неопроміненим епоксидним олігомером ЕД-20 і композиціями, наповненими оксидом хрому та електрокорундом. Вплив на полярні макромолекули і надмолекулярні конформації магнітного поля

наповнювача, термооброблення оксидів металів, а також УФО композицій, яке супроводжується втратою частками наповнювача обмінних електронів, у комплексі визначають активність наповнювача, як акцептора. В результаті цього відбувається взаємодія вільних радикалів з активними центрами на поверхні оксидів металів, що приводить до формування ЗПШ навколо дисперсних часток зі значним об'ємом і ступенем зшивання зв'язувача.

Отже, у процесі дослідження встановлено комплексний вплив акцепторів різної природи на формування радикалів і структуроутворення композитів у процесі УФО. Встановлено синергічний ефект утворення вільних радикалів внаслідок комплексного впливу на макромолекули олігомерів термооброблених часток наповнювача і УФО. Доведено вплив хімічної, термодинамічної, кінетичної і магнітної активності наповнювача як на формування вільних радикалів у процесі УФО, так і на механізм їхнього прививання до оксидів металів. Встановлено, що збільшити хімічну і термодинамічну активність дисперсного наповнювача можливо термічним обробленням часток порошків. У результаті цього зростає ступінь зшивання зв'язувача у зовнішніх поверхневих шарах, особливо під час УФО епоксидних композицій. Це суттєво поліпшує фізико-механічні властивості матеріалів у процесі їх експлуатації.