

УЛЬТРАФІОЛЕТОВА АКТИВАЦІЯ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ПРОЦЕСІВ ПРИ ФОРМУВАННІ ЕПОКСИДНИХ КОМПОЗИТІВ

Проаналізовано фізико-хімічні аспекти підвищення експлуатаційних характеристик полімеркомпозитних матеріалів при введенні наповнювача з різними магнітними властивостями. Встановлено, що характер структуроутворення у композитах відбувається за рахунок взаємодії на межі поділу наповнювач-полімер і залежить від магнітних характеристик наповнювача та режимів ультрафіолетової обробки.

Вступ. Сучасна промисловість сьогодні ставить високі вимоги до економічності, технологічності, металомісткості та енергомісткості різноманітного обладнання. У зв'язку з цим, у сучасних умовах з метою підвищення фізико-механічних, теплофізичних характеристик, стійкості до корозії та зносостійкості робочих поверхонь машин і механізмів широко використовують полімеркомпозитні матеріали. При цьому до захисних покриттів, які працюють в умовах знакозмінних навантажень, широкого діапазону гредієнтних температур, агресивних середовищ, ставиться ряд вимог. Це, зокрема, - невисока активність інгредієнтів композиту у полімеризованому стані до зовнішніх агресивних середовищ, стабільність експлуатаційних характеристик матеріалу у різних температурно-часових режимах роботи устаткування, економічність компонентів покриттів та технологічність при формуванні на поверхні деталей складного профілю.

Сучасний стан фізико-хімії поверхневих явищ в гетерогенних полімеркомпозитних системах має суттєву теоретичну базу зі створення матеріалів з необхідним комплексом властивостей. Теоретичні та експериментальні дослідження в даній галузі, накопичені протягом останніх десятиліть, відкривають широкі перспективи для створення нових оригінальних технологічних методів формування композитних матеріалів із прогнозованими властивостями. Фізико-хімія як теорія поверхневих явищ у композитних системах, що містять наповнювачі, розглядає три основні напрямки проходження фізичних і хімічних процесів при створенні матеріалів [1,2]:

- теорія адсорбції і адгезії полімерів на твердих поверхнях;
- структурна і термодинамічна теорія визначення властивостей полімерів на межі поділу фаз;
- теорія міжфазних явищ в наповнених композитах.

Крім того, останнім часом найбільш інтенсивно розвиваються нові методи механічної та термодинамічної активації фізико-хімічних процесів, що пов'язані з можливістю керування структуруванням композиту за рахунок зміни фізико-хімічної взаємодії між компонентами системи. Це, зокрема, - руйнування полімерних ланцюгів макромолекул шляхом крекінгу гетерогенних композицій ультразвуковим, вібраційним, радіаційним, магнітним і ультрафіолетовими полями. При цьому, авторами [3], в залежності від хімічної природи та фізичного стану системи, встановлено основні напрямки перетворень і хімічних реакцій у композиціях під впливом вказаних полів:

- механодеструкція, що супроводжується зниженням молекулярної маси та утворенням вільних радикалів, іонів, іон-радикалів, вільних електронів, активних атомів, молекул з проміжними активними станами;
- механоактивація хімічних процесів руйнування, заміщення, приєднання, що супроводжується зниженням енергії активації компонентів системи після припинення дії зовнішніх полів;

- механохімічна текучість, яка супроводжується процесами руйнування і утворенням нових хімічних зв'язків після закінчення крекінгу зовнішнім полем.

Відомо [3,4], що внаслідок впливу на полімери зовнішніх полів в результаті нерівномірного розподілу внутрішніх напружень або локалізації енергії удару на окремих ділянках ланцюгів макромолекул виникають критичні напруження. При цьому відбувається руйнування хімічних зв'язків, що призводить до утворення активних частинок (вільних радикалів, іонів або іон-радикалів). До теперішнього часу експериментаторами проведено широкий комплекс досліджень при крекінгу полімерів з метою покращення полімеризації, поліконденсації та умов синтезу нових композитів. Іншим напрямком теоретичних та експериментальних досліджень було дослідження часових параметрів старіння і втомлюваності термореактивних матеріалів у процесі крекінгу. Однак дослідження фізико-хімічних процесів при структуроутворенні наповнених реактопластів у в'язко-течучому стані при дії зовнішніх полів, зокрема ультрафіолетового (УФ-опромінення (УФО)), до теперішнього часу практично не вивчено. Метою роботи є дослідження кінетики структуроутворення наповнених реактопластів на основі епоксидної діанової смоли та проходження фізико-хімічних процесів руйнування макромолекул та ініціювання активних частинок у полімері в процесі крекінгу композиції у в'язкотечучому стані зовнішнім ультрафіолетовим опроміненням.

Матеріали і методика досліджень. Об'єктом дослідження вибрано полімеркомпозитні матеріали на основі епокси-діанового олігомеру ЕД-20 (ГОСТ 10587-84), який характеризується високою адгезійною та когезійною міцністю, незначною усадкою і технологічністю при нанесенні на довговимірні поверхні складного профілю, розвинутою сировинною базою. Враховуючи великі габаритні розміри і масу, складний профіль поверхні різноманітних деталей машин і механізмів, а також – умови нанесення покриттів для зшивання епоксидних композицій, використано твердник поліетиленполіамін (ПЕПА) (ТУ 6-05-241-202-78). Формування композитів здійснювали при нормальних умовах протягом 24 год. з подальшою термічною обробкою зразків протягом двох годин при температурі $T=393\pm 2\text{K}$.

Епоксидну композицію формували методом гідродинамічного суміщення компонентів після уведення наповнювача. У дослідженнях використовували дисперсні наповнювачі різної хімічної і магнітної природи. Зокрема, це феромагнетик газова сажа (ГС), парамагнетик оксид хрому і діаманетик електрокорунд. Оптимальний підбір концентрації дисперсних частинок (80 масових частин (в подальшому – мас.ч.) на 100 мас.ч. епоксидної смоли ЕД-20 у олігомерному в'язучому значно покращує ступінь змочування дисперсних частинок та забезпечує оптимальну швидкість проходження процесів структуроутворення, що позначається на властивостях зшитих епоксидних композитних матеріалів (ЕКМ) [4]. Ультрафіолетову активацію композицій проводили на розробленому ультрафіолетовому випромінювачі з використанням бактерицидної лампи ДРБ-8-1. Довжина хвилі ультрафіолетового випромінювання становить 254 нм.

Умовну в'язкість полімеркомпозиційних матеріалів визначали методом вимірювання довжини сліду порції матеріалу матриці та композицій, що стікає по похилій скляній площині. На горизонтальну площину розміром $400\times 300\times 6$ мм наносили однакову кількість ($5,0\text{ см}^3$) олігомерної матриці і композицій на її основі з наступною зміною кута нахилу площини. При довжині сліду порції матриці – 200 мм вимірювали величину стікання усіх композицій при однаковому куті нахилу площини. Ступінь відносної в'язкості композицій оцінювали у відсотковому відношенні за довжиною сліду наповнених систем до олігомерної епоксидної смоли, кінетична в'язкість якої відома.

Структурні дослідження виконані на оптичних мікроскопах “МБС-9”, “МІМ-8” при збільшенні до 100 разів у відбитому світлі. Фрактографічні дослідження проведені методом електронної мікроскопії на рентгенівському мікроаналізаторі “Superprobe 733”

фірми “Jeol” (Японія) у відбитих електронах. Це дозволило виявити характер руйнування полімеркомпозиту, визначити морфологію зерен і пор.

Вплив УФ-активації на реологічні і тиксотропні характеристики епоксидних композицій (ЕК). Авторами [5] показано, що деструкція ланцюгів макромолекул та крекінг композиції під дією зовнішніх полів з утворенням вільних радикалів залежить від фізичного стану гетерогенної системи. Зокрема, у скловидному стані аморфна система, поглинаючи зовнішню механічну, теплову чи електромагнітну енергію у незначних дозах, проявляє, в основному пружні властивості. Деформація у даному випадку пов'язана із зміною валентних кутів, рівноважних міжатомних і молекулярних відстаней ланцюгів полімеру. У високоеластичному стані крекінг, окрім пружних деформацій, ще й проявляється у зміні конфірмаційного набору макроланцюгів і надмолекулярних структур. При цьому поглинута ззовні енергія зумовлює невірноваженість полімерної системи, що спричиняє формування нових зв'язків, перегрупування сегментів макромолекул та надмолекулярних утворень. Таким чином, виходячи із загальних уявлень про механічні властивості полімерів можливо стверджувати, що у в'язкотекучому стані крекінг полімерів під впливом зовнішніх полів не повинен відбуватися. На погляд авторів [5], якщо даний фактор і спостерігали на практиці, то це зумовлено полідисперсністю полімеру, наявністю певної кількості ланцюгів макромолекул, довжина яких відповідає високоеластичному стану, або значним швидкостям деформації при дії зовнішніх сил. Авторами [3] встановлено, що деструкція олігомерів відбувається лише за умови дії на макромолекули радіаційного поля при значних дозах опромінення; за рахунок електрогідралічного удару, що зумовлює іонізацію середовища і руйнування хімічних зв'язків. На основі вищесказаного автори припускали, що крекінг ланцюгів макромолекул внаслідок УФ-обробки полімерної композиції у в'язкотекучому стані при невисоких дозах і незначних часових параметрах відбуватиметься за наступних причин:

1. Внаслідок зовнішнього УФ-опромінення 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 певних ділянках основних ланцюгів макромолекул. Це зумовлює формування проміжного активного стану на окремих ділянках макромолекули, 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 крекінг макромолекул у замкнутій термодинамічно невірноваженій 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 руйнування макромолекули. Враховуючи те, що УФ-обробка епоксидних композицій проводиться у повітряному середовищі, стверджували, що основними акцепторами у полімері є кисень. Взаємодія макромолекул кисню з макрорадикалами призводить до утворення стабільних перекисів, які спричиняють руйнування ланцюгів макромолекул олігомера.

3. Уведення дисперсних мінеральних добавок, в якості наповнювачів, також прискорює деструкцію макромолекул шляхом ініціювання вільних радикалів та зміни конформації макромолекул. Важливе значення у даному випадку має хімічна і магнітна природа дисперсного наповнювача, а також топологія його поверхні. Активні центри, що утворюються на поверхні дисперсних частинок внаслідок УФ-активації, не обов'язково локалізуються біля неї, так як це не завжди енергетично вигідно. Відповідно, він делокалізується і мігрує у вузол ланцюга молекули полімеру, що зумовлює ізомеризацію макрорадикалу. Таким чином, поведінка дисперсних частинок,

яка залежить від їхньої хімічної і магнітної природи, внаслідок УФ-обробки визначає деструкцію макромолекул, ініціювання утворення вільних радикалів, що в майбутньому може суттєво впливати на структуроутворення композиту.

Для підтвердження даних припущень про механізм УФ-обробки епоксидних композицій у роботі проведено дослідження умовної в'язкості та зміни маси наповнених систем у процесі та після активації зовнішнім полем. При цьому вибір наповнювача здійснювали в залежності від хімічної і магнітної природи дисперсних частинок. У зв'язку з цим, як наповнювач для епоксидної матриці вибрано дисперсні порошки фєро- (газова сажа), пара-(оксид хрому) та діамантної (електрокорунд) природи дисперсністю 60-63 мкм. З метою активації поверхні дисперсних частинок для ініціювання рекомбінації вільних радикалів проводили вакуумування та додаткову термообробку наповнювачів при $T=423$ К протягом 2 год.

Експериментально встановлено (рис.1), що у процесі УФ-активації ЕК умовна в'язкість гетерогенних систем монотонно знижується із збільшенням тривалості обробки. Показано, що найбільш інтенсивне зменшення умовної в'язкості епоксидних композицій відбувається у початковий період УФ-активації ($t=5-10$ хв.), і подальше зростання тривалості обробки зовнішнім полем не призводить до суттєвого підвищення реологічних властивостей гетерогенних систем. При цьому слід відмітити, що крекінгування ненаповненого епоксидного в'язучого призводить до більш суттєвого зниження показників умовної в'язкості порівняно із наповненими композиціями. Для більш повного пояснення і обґрунтування різних сторін процесу деструкції слід враховувати особливості будови ланцюгів макромолекул епоксидного олігомера, природу, концентрацію і дисперсність частинок наповнювача, що визначає величину міжмолекулярної взаємодії і густину надмолекулярних утворень, а також – гнучкість макромолекул. Вище було відзначено, що за однакових умов активації ймовірність крекінгу визначається співвідношенням сил міжмолекулярної взаємодії і міцності хімічних зв'язків ланцюгів молекул. Припускали, що інтенсивність крекінгу буде вищою для епоксидних систем з більшою міжмолекулярною взаємодією та кількістю фізичних зв'язків макромолекул з поверхнею дисперсних частинок. Доведено, що при деструкції олігомерів у в'язкотекучому стані переміщення ланцюгів, внаслідок зовнішнього опромінення і зростання внутрішньої енергії системи, визначається енергією міжмолекулярних зв'язків, енергією валентних зв'язків головного ланцюга та енергією фізичних взаємодій сегментів молекул з поверхнею наповнювача. Очевидно, що інтенсивність крекінгу макромолекул в більшій мірі 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. Таким чином, хімічна природа наповнювача та стан поверхні дисперсних частинок мають суттєве значення при деструкції макромолекул внаслідок УФ-опромінення. Враховуючи те, що молекули епоксидного олігомера є полярними диполями, слід очікувати впливу магнітної природи дисперсних частинок на процеси структуроутворення в матриці під час УФ-активації. Припускали, що некомпенсований магнітний момент фєро- і, частково, парамагнітних частинок, на відміну від діаманетиків, взаємодіє з диполями макромолекул олігомера, створюючи фізичні зв'язки вже на початковому етапі взаємодії інгредієнтів. Це, у свою чергу, також здійснює вплив на крекінг, а з часом, і деструкцію макромолекул у процесі УФ-активації ЕКМ. У зв'язку з цим при аналізі різних механізмів руйнування макроланцюгів з утворенням вільних радикалів слід враховувати два фактори, які визначають проходження даного процесу. Це - кінетичний фактор, що враховує швидкість хімічних перетворень і залежить від жорсткості макромолекул та міжфазних взаємодій. Важливе значення має також термодинамічний фактор, що враховує кількість поглинутої енергії, температурні характеристики та ентропію системи. З точки зору термодинаміки, у процесі інтенсивної УФ-опромінення олігомерної композиції поряд з крекінгом ланцюгів відбувається незворотнє взаємне переміщення

макромолекул. При цьому зростання температури, внаслідок збільшення внутрішньої енергії композиції, забезпечує дезорієнтацію відносного розміщення структурних елементів в об'ємі гетерогенної системи. Це призводить до того, що окремі ланцюги або сегменти у моменти різкого зниження міжмолекулярної взаємодії (початковий етап УФ-активації) з сусідніми ланцюгами приймають термодинамічно більш вигідні конформації. Експериментально встановлено, що умовна в'язкість при зростанні тривалості опромінення зменшується (рис.1). Такі структурні зміни у подальшому заморожуються міжмолекулярними фізичними зв'язками. Цьому сприяє взаємодія з поверхнею дисперсних частинок, причому енергетичні бар'єри перешкоджають відновленню попередніх конформацій макромолекул. Такі бар'єри достатні для збереження нових утворень при подальшому крекінгу молекулярних ланцюгів. Таким чином, при однаковій густині поглинутої ззовні енергії на одиницю об'єму олігомера відбувається перерозподіл напружень у даному об'ємі. Причому, на наш погляд, дані напруження будуть максимальними при мінімальній кількості макромолекул олігомера в одиниці об'єму. Дане припущення підтверджується характером розміщення кривих на рис.1. Показано, що умовна в'язкість ненаповненого в'язучого зменшується у більшій мірі в процесі УФ-крекінгу порівняно із наповненими композиціями. Це пояснюють як збільшенням кінетичної енергії макромолекул епоксидної смоли в одиниці об'єму, внаслідок чого виникають вільні радикали, а значить і можливість зшивання. Крім того, за рахунок збільшення активності дисперсних частинок під дією УФО формуються фізичні зв'язки з активними центрами на поверхні наповнювача з вільними радикалами олігомера. Це також збільшує кінетичну в'язкість системи. Крім того, суттєве значення у даному випадку має магнітна природа наповнювача. Як зазначалося вище, магнітний момент феромагнетика змінює орієнтацію полярних макромолекул та надмолекулярних утворень епоксидної смоли. Внаслідок крекінгу та підвищення температури композиційної системи формуються вільні радикали, які не втрачають полярності. Макромолекули, взаємодіючи з дисперсними частинками, утворюють вузли з активними центрами на поверхні наповнювача. Це підтверджено ходом кривих на рис.1. Зіставляючи отримані дані, можливо зробити висновок, що природа наповнювача суттєво впливає на поведінку макромолекул олігомера у процесі УФ-обробки. Зокрема, внаслідок деструкції ЕК відбувається фізична взаємодія ланцюгів макромолекул, що мають конформацію лінійної асиметричної форми, з наповнювачем. Це збільшує жорсткість системи, що сприяє крекінгу макромолекул з утворенням вільних радикалів з меншим ступенем асиметрії. У той же час, процес крекінгу макромолекули глобулярної та фібрилярної конформації, у яких напруження перерозподіляються між надмолекулярними зв'язками, відбувається повільніше. Внаслідок взаємодії даних структур з дисперсними частинками при одночасній УФ-активації відбувається збільшення об'єму надмолекулярних утворень, що частково підвищує реологічні властивості ЕК. Дані положення підтверджені оптичними дослідженнями епоксидних композицій у полімеризованому стані. Методом оптичної мікроскопії встановлено, що при наповненні епоксидного в'язучого частинками оксиду хрому формується однорідна глобулярна структура полімеру (рис.2,а). Внаслідок взаємодії матриці з поверхнею наповнювача і гальмуванням рухливості структурних елементів олігомера на спектрограмі зламу даного композиту помічено також формування вторинних надмолекулярних утворень. Авторами [6] доведено існування полімеру у стані поверхневих прошарків, які формуються навколо дисперсного наповнювача і мають більший ступінь зшивання порівняно з полімером в об'ємі композиту. Проведені оптичні дослідження у даній роботі добре узгоджуються з даними вказаних авторів. Зокрема, на прикладі епоксидного композиту, наповненого оксидом хрому, можливо стверджувати, що поряд із глобулярною надмолекулярною структурою у матеріалі навколо дисперсних частинок формуються вторинні структури у стані поверхневих прошарків. Аналіз отриманих результатів дозволяє якісно підтвердити існування вторинних структур і оцінити відмінність ступеня зшивання

полімерного в'язучого у поверхневих прошарках від об'ємів епоксидної матриці. На наш погляд, УФ-опромінення ЕК, яка з часом зумовлює крекінг епоксидних макромолекул, збільшує об'єм в'язучого у стані поверхневих прошарків, що суттєво підвищує ступінь зшивання епоксикомпозиту.

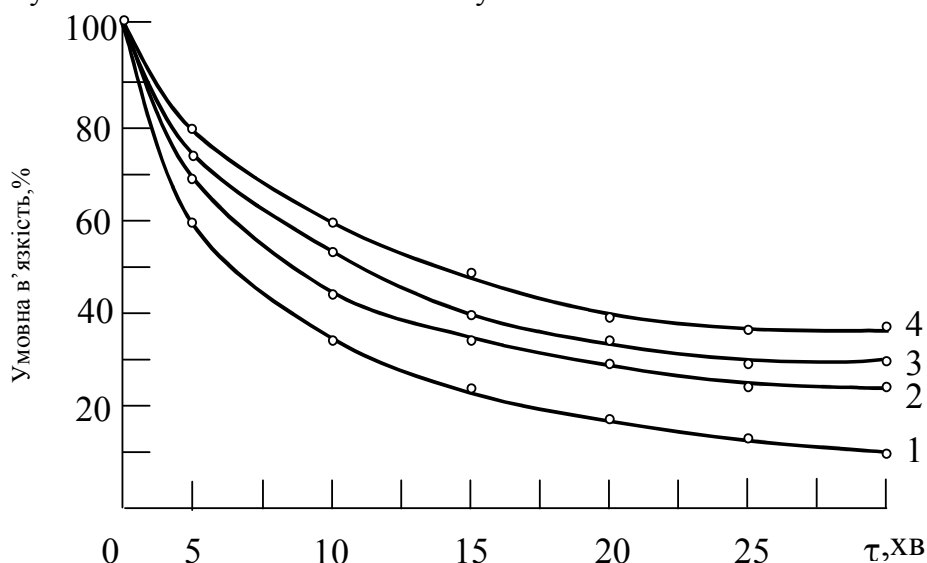
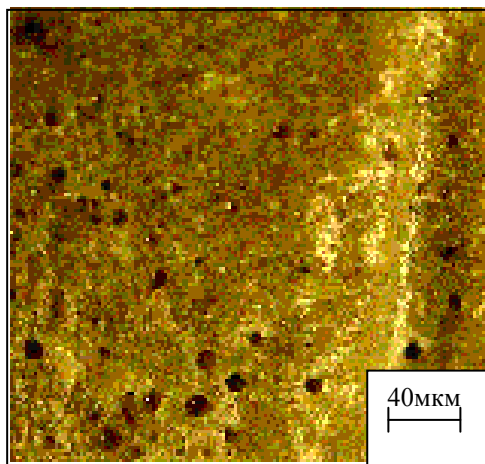
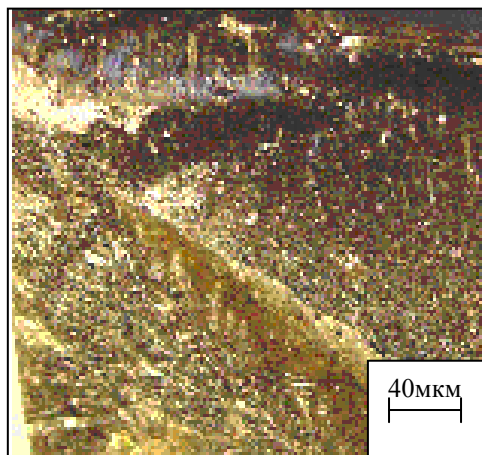


Рис.1. Залежність умовної в'язкості композицій від тривалості УФ-активації при наповненні (мас.ч.):
1-ЕД-20; 2- ЕД-20+елктрокорунд (2:1); 3- ЕД-20+оксид хрому (2:1); 4- ЕД-20+газова сажа (2:1)

Дещо іншу картину спостерігали при оптичному дослідженні зламу епоксикомпозиту, наповненого газовою сажою. Показано (рис.2,б), що вплив хімічних і магнітних властивостей феромагнітних частинок на макромолекули олігомера забезпечує формування орієнтованих фібрилярних структурних елементів. Порівняно з ЕК, наповнених оксидом хрому, у даному випадку спостерігали поряд з глобулярними утвореннями ще орієнтовані фібрилярні надмолекулярні конформації. Це свідчить про вплив хімічної, термодинамічної, кінетичної і магнітної активності наповнювача на структуроутворення вихідного композиту. Авторами [7] встановлено, що введення в систему активних наповнювачів зумовлює збільшення неоднорідності структури композиту внаслідок адсорбційних взаємодій та гальмування релаксаційних процесів. Таким чином, введення феромагнітного наповнювача поряд із адсорбційною фізико-хімічною взаємодією з олігомером зумовлює цикл магнітних взаємодій дисперсних частинок з диполями молекул. В результаті відбувається формування структури напруженого стану, що містить надмолекулярні конформації різного типу.



а)



б)

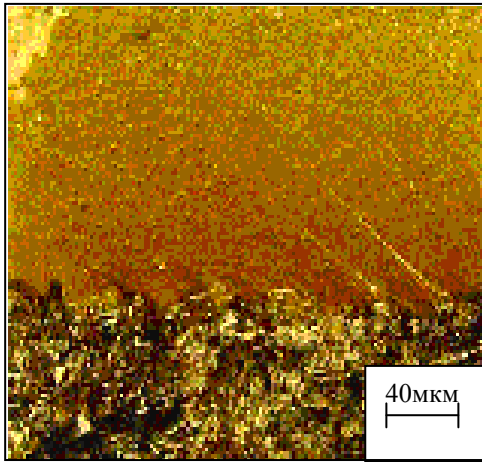


Рис.2. Структура ЕК після УФ-активації ($\tau=10$ хв) при наповненні (50 мас.ч):
а) оксид хрому; б) газова сажа;
в) електрокорунд

в)

На відміну від вищеописаних ЕК композити, наповнені електрокорундом, характеризуються яскраво вираженою неоднорідністю структури за товщиною матеріалу (рис.2,в). У даній системі спостерігали седиментацію наповнювача та повітряні включення. Це суттєво знижує експлуатаційні характеристики епоксикомпозиту. Також спостерігали чітку межу поділу між наповнювачем і полімером. Дана межа характеризується різким градієнтом внутрішніх напружень, про що свідчать структурні кратери у полімері на межі поділу фаз та лінії сколювання полімеру. Відсутність достатньої хімічної і фізичної взаємодії у даній системі пояснюють значним зниженням умовної в'язкості композиції внаслідок УФ-активації. Це призводить до погіршення тиксотропних властивостей композиту та втрати седиментаційної стійкості, що призводить до суттєвого зниження фізико-механічних властивостей та виникнення анізотропії матеріалу. Очевидно, що для більш детального вивчення впливу УФ-активації на поведінку системи з даним наповнювачем слід формувати гетерогенні композиції з бідисперсними частинками, що дозволить підвищити тиксотропні характеристики епоксикомпозиту.

Таким чином, в результаті досліджень встановлено існування синергічного ефекту у поліпшенні структурних характеристик матеріалу внаслідок УФ-опромінення макромолекул епоксидного олігомера та прояву хімічної і магнітної активності дисперсного наповнювача. Встановлено ймовірність виникнення фізичних взаємодій ланцюгів макромолекул з хімічно активними центрами на поверхні дисперсних частинок та орієнтування надмолекулярних утворень у поверхневих прошарках епоксиду, що також супроводжується формуванням фізичних зв'язків на початковій стадії структуроутворення ЕК. Це забезпечує активне протікання крекінгу ланцюгів макромолекул ЕК, який є завершальною фазою ініціювання системи зовнішнім полем. Очевидно, що у результаті УФ-обробки відбувається зростання внутрішньої енергії, руйнування макромолекул і формування вільних радикалів, зростання температури системи, що призводить до збільшення рухливості сегментів макромолекул і крекінгованих структурних елементів. Це забезпечує кращу адсорбційну взаємодію інгредієнтів олігомерної системи у поверхневих прошарках матриці, що суттєво підвищує експлуатаційні характеристики сформованого матеріалу.

Синергічний вплив УФ-ініціювання, акцепторів і мінеральних наповнювачів на формування вільних радикалів в ЕК. Як було показано вище, процес УФ-обробки макромолекул олігомера схематично можна представити сукупністю наступних реакцій: ініціювання зовнішнім полем реакційно активного ланцюга; розвиток даного процесу у напрямках зміни конформації ланцюга макромолекули (проміжний активний стан); руйнування ланцюга з утворенням вільних радикалів (крекінг). Створення

вільних радикалів є результатом поглинутого ззовні ультрафіолетового випромінювання молекулами. Авторами [5] показано, що даний стан є полірадикальним, тобто в межах одного ланцюга виникає декілька радикалів, які в майбутньому можуть зазнавати подальших перетворень, а зокрема – крекінгу або руйнування головних валентних зв'язків. При дослідженні припускали, що крекінг призводить до руйнування не обов'язково найбільш слабких зв'язків основного ланцюга молекули [3]. При цьому в результаті деструкції можуть відокремитися не тільки мономери, але й значні сегменти полірадикального ланцюга. Причиною цього може бути вплив первинних вільних радикалів, міграція неспарених електронів. З метою підтвердження даних припущень, а також для більш детального вивчення поведінки макромолекул олігомерів композицій у процесі крекінгу авторами проведені структурні дослідження наповнених ЕК методом ЕПР та ІЧ-спектроскопії. Встановлено, що крекінг ланцюгів відбувається по С-С і С-Н зв'язках. Утворені при цьому макрорадикали мають невисоку рухливість внаслідок значних розмірів, а також фіксації, з утворенням фізичних зв'язків, на поверхні дисперсних частинок. Руйнування ланцюгів по зв'язках з відносно більшою енергією пояснюють ефектом взаємодії із сусідніми макромолекулами або нерівномірністю розподілу потенціальної енергії у межах ланцюга молекули. Крім того, на ЕПР-спектрах фіксували збільшення радикалів, що відрізняються місцем локалізації неспареного електрона і, відповідно, стабільністю, температурно-часовими параметрами існування. Завдяки наявності активних центрів з вільних радикалів на поверхні дисперсних частинок оксидів металів відбувається прививання вільних радикалів з утворенням зв'язків Me-O-C. Припускають [4,5], що утворення зв'язків Me-C енергетично не вигідно внаслідок присутності окисної плівки на поверхні дисперсних частинок. Деформація, крекінг макромолекул та їхня взаємодія з поверхнею наповнювача у процесі дії УФ-активації призводять до зміни ІЧ-спектрів ЕК. Так, на ІЧ-спектрах епоксидних композитів, знятих після УФ-опромінення ЕК, спостерігали зміщення смуг поглинання карбонільних, карбоксильних і гідроксильних груп при вищих частотах у порівнянні з вихідними композитами. Встановлено збільшення інтенсивності смуг поглинання, які відповідають гідроксильним і, частково, карбонільним групам. Це свідчить про зміну структури полімеру, що пов'язано з іншими умовами формування хімічних і фізичних зв'язків при зшиванні таких композитів.

Відомо [5], що однією з причин крекінгу ланцюгів є взаємодія макрорадикалів з різноманітними акцепторами, зокрема – з киснем, який завжди присутній у повітряному середовищі і в олігомері. Аналіз літературних даних показує, що взаємодія кисню як акцептора з макрорадикалами супроводжується утворенням стабільних перекисів, що перетворюються у подальшому у кисневі кінцеві функціональні групи за рахунок молекулярних перегрупуваль. Це призводить до руйнування ланцюгів олігомерних макромолекул. Реакції радикалів з компонентами зовнішнього середовища можуть стабілізувати або, навпаки, - підвищити кінетичну активність, що визначає подальшу поведінку радикалів. Однак можлива поведінка радикалів як акцепторів, що попереджує подальші реакції внаслідок утворення нових кінцевих груп. Тому, з метою більш детального вивчення механізму взаємодії акцепторів з радикалами, а також – для якісного порівняння впливу природи наповнювача, і активності його поверхні авторами проведені дослідження відносної зміни маси полімерної композиції у процесі УФ-опромінення.

Експериментально встановлено, що УФ-активація полімерних композицій протягом $\tau=30$ хв забезпечує зростання маси ЕК на 1,6-2,2% відносно початкового стану (рис.3). Припускають, що це відбувається за рахунок зв'язування активних радикалів газовими акцепторами, що містяться у навколишньому середовищі, зокрема, киснем. Однак вплив кисню, що міститься у епоксидній системі, на активацію олігомерних ланцюгів зводиться не лише до рекомбінації вільних радикалів. На наш

погляд, механізм акцепторної дії кисню на кінетично невірноважену композиційну систему полягає у наступному:

- кисень може приєднуватися до подвійних зв'язків активованого деформацією ланцюга, що зумовлює його деструкцію;
- існує ймовірність взаємодії молекул кисню з активними центрами на поверхні дисперсного наповнювача. Це робить неможливим прививання активних радикалів до поверхні дисперсних частинок, що, відповідно, негативно впливає на ступінь зшивання полімеру у поверхневих прошарках матриці;
- не впливаючи на процес крекінгу, кисень може взаємодіяти з новоутвореним активним вільними радикалами і попереджувати в наступному їхню рекомбінацію.

Таким чином, є декілька механізмів впливу кисню на поведінку макромолекул олігомеру у процесі УФ-активації. Слід відзначити, що в більшості випадків присутність молекул кисню у полімері сприяє деструкції ланцюгів макромолекул. Складність кінетики впливу УФ-опромінення ЕК пов'язана не тільки з отриманням вихідного олігомеру, що має різні властивості і величину акцепторних взаємодій з макрорадикалами, але і різну швидкість проходження фізичних взаємодій і перетворень у процесі деструкції та після неї. Встановлено (рис.3), що кожна наступна точка кінетичних кривих відповідає новому стану композиційної системи з іншими характеристиками, які визначають подальші процеси деструкції. Одними з найбільш важливих процесів є деструкція макромолекул і рекомбінація вільних радикалів. Встановлено, що найбільш інтенсивне зростання відносної маси композиції відбувається у початковий період УФ-активації ($\tau=5-15$ хв). Це пояснюють інтенсивним крекінгом ланцюгів з утворенням радикалів, які можуть в подальшому взаємодіяти з утворенням більш густої просторової сітки полімеру. В подальшому, при збільшенні тривалості УФ-опромінення відбувається менш інтенсивне руйнування ланцюгів, і зростання маси ЕК не є таким суттєвим. У даному випадку процеси деструкції переважають над процесами структуроутворення. При поясненні даних фізичних процесів слід зауважити, що функції акцепторів у такому стані системи, окрім активних центрів на поверхні наповнювача, виконують ще й рекомбіновані радикали і вільні електрони. Це зменшує взаємодію кисню з активним радикалами. Показано, що у цьому випадку (рис.3) крива залежності маси композиції від часу опромінення суттєво не змінюється.

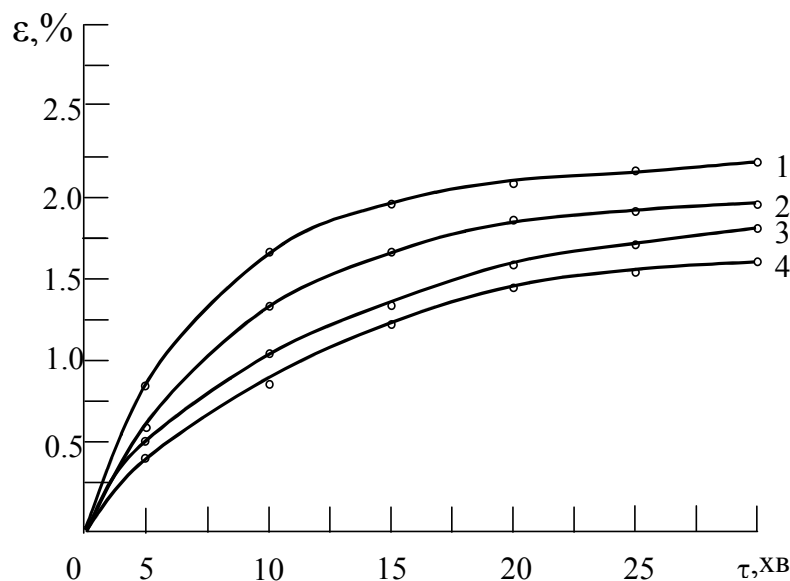


Рис.3. Відносне зростання маси полімерної композиції від тривалості УФ-активації при наповненні (мас.ч.): 1-ЕД-20; 2- ЕД-20+електрокорунд (2:1); 3- ЕД-20+оксид хрому (2:1); 4- ЕД-20+газова сажа (2:1)

Слід зауважити, що процеси деструкції молекулами кисню відбуваються не лише у процесі УФ-активації, але й після припинення впливу зовнішнього поля. Встановлено незначне зростання маси епоксидних композицій, після їхньої витримки у повітряному середовищі протягом $\tau=24$ год (рис.4). Більш інтенсивне зростання маси ЕК у початковий період витримки ($\tau=0,5-3,0$ год) пояснюють з точки зору ефективного впливу термодинамічного фактору. Підтверджено [5] значне зростання температури внаслідок модифікації ЕК зовнішнім полем. У зв'язку з цим у процесі крекінгу зростає ймовірність активації ланцюгів вільними радикалами, що утворилися попередньо. Внаслідок підвищення внутрішньої енергії системи, як і температури, після УФ-обробки зростає мобільність і, відповідно, активність вільних радикалів. Тому при взаємодії з ланцюгами чи з іншими активними радикалами вони утворюють більш стабільний вільний радикал або стабілізують його з відщепленням нового вільного радикалу. В результаті у початковий період після УФ-активації відбувається ланцюгова реакція з рекомбінацією і крекінгом нових вільних радикалів. Дані процеси частково нівелюються при зниженні ентропії та інших термодинамічних параметрів системи. Так, починаючи з 5-6 год. витримки ЕК на повітрі, суттєвого підвищення маси наповнених композицій не спостерігали, що свідчить про зниження ефективності ініціювання крекінгу молекулами кисню і вільними радикалами.

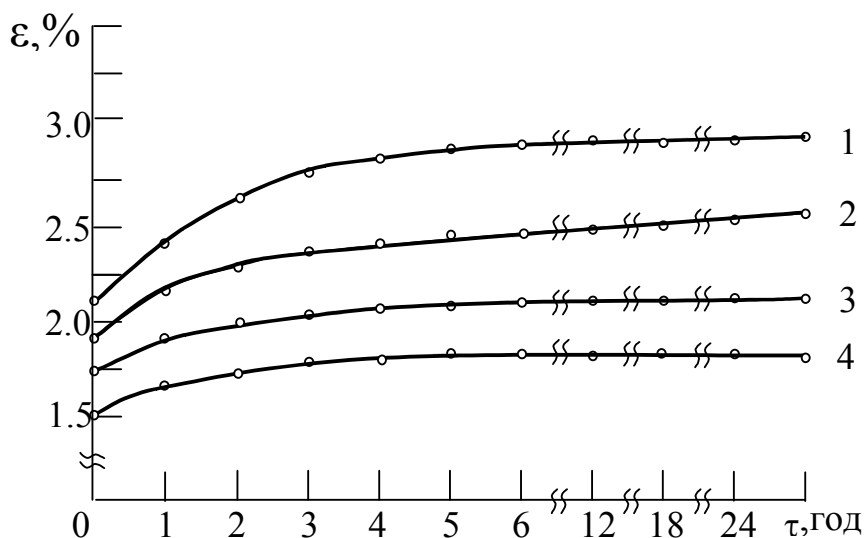


Рис.4. Відносне зростання маси полімерної композиції від тривалості витримки у повітряному середовищі після УФ-активації ($\tau=30$ хв) при наповненні (мас.ч.): 1-ЕД-20; 2- ЕД-20+елктрокорунд (2:1); 3- ЕД-20+оксид хрому (2:1); 4- ЕД-20+газова сажа (2:1)

Важливим напрямком збільшення ефекту активації полімерних матеріалів під впливом зовнішнього поля є використання в якості ініціаторів і, частково, акцепторів дисперсних частинок наповнювача. Відомо [1,6], що в процесі окислення на поверхні оксидів, карбідів металів формується окисна плівка, яка попереджує фізико-хімічну взаємодію наповнювача з макромолекулами полімеру. Тому з метою збільшення хімічної і кінетичної активності наповнювача проводять його диспергування, травлення та інші види хімічної і механічної обробки. У даній роботі для збільшення кількості хімічно активних центрів на поверхні дисперсних частинок проводили двогодинну термообробку наповнювача при температурі $T=423$ К. Це призводить до пошкодження

окисної плівки, виділення летючих речовин з поверхні дисперсних частинок, що збільшує їхню поверхневу активність і питому площу поверхні. Аналіз результатів досліджень зміни маси ЕК у процесі та після УФ-обробки вихідних композицій (рис.3, рис.4) і гетерогенних систем з термомодифікованим наповнювачем (табл.1, табл.2) дозволяє констатувати, що підсилююча дія теплового поля збільшує поверхневу активність дисперсних частинок. Показано, що за однакових умов експериментальних досліджень ($P, V, T = \text{const}$) збільшення маси ЕК з активним наповнювачем не є значним, порівняно з вихідними полімерними композиціями. Це пояснюють більш активним впливом обмінних електронів і кінетично-активних центрів на поверхні дисперсних частинок на рекомбінацію вільних радикалів у олігомерній системі. Дані фізичні процеси ініціювання блокують взаємодію молекул кисню із активними радикалами, що підтверджено експериментальними дослідженнями (табл.1, табл.2). Таким чином, припускали, що при УФ-опроміненні ЕК вплив випромінювання на частинки наповнювача проявляється у підвищенні його внутрішньої (потенціальної і кінетичної) енергії. Це призводить до дислокацій решітки і утворення поверхневих дефектів, а як наслідок – до зростання теплових коливань атомів і втрати збуджених електронів поверхневого шару. Обмінні електрони захоплюються молекулами олігомера, при цьому активуються радикали, що зумовлює їхню деструкцію. При цьому вільні електрони можуть локалізуватися і мігрувати у вузол вільного макрорадикалу, спричиняючи його ізомеризацію. Таким чином, формується більш стабільний вільний радикал за рахунок активації збуджених електронів з поверхні термомодифікованих частинок. Це, у свою чергу, попереджує їхню рекомбінацію з молекулами кисню. Іншим, не менш важливим фактором ініціювання утворення макрорадикалів є зростання активності дисперсних частинок внаслідок термообробки. Як зазначалося вище, процес термомодифікації наповнювача призводить до утворення дефектів на поверхні, з можливим частковим руйнуванням окисної плівки. Це забезпечує збільшення кількості активних центрів на поверхні дисперсних частинок. Відповідно, збільшення активності оксидів металів сприяє зростанню фізичної взаємодії з макромолекулами олігомеру. Протікання такого виду ініціювання фізичної взаємодії призводить до збільшення можливості контакту ланцюгів макромолекул з наповнювачем. В результаті відбувається збільшення ефекту УФ-обробки. Крім того, опис механізму акцепторної дії частинок оксидів металів не буде повним без врахування магнітної природи наповнювача. Результати виконаних досліджень дозволяють стверджувати про суттєвий вплив магнітної сприйнятливості порошків на реологічні властивості і зміну маси ЕК у процесі УФ-активації. Встановлено, що введення у систему частинок феромагнітної природи (газова сажа) зумовлює незначне зростання маси ЕК у процесі УФ-активації порівняно з композиціями, наповненими оксидом хрому, електрокорундом та епоксидною смолою ЕД-20. Кореляція даних результатів досліджень із залежностями зміни умовної в'язкості від тривалості УФ-обробки доводить значний вплив магнітної складової матеріалу наповнювача як акцептора. Як зазначалося вище, направлений вплив на полярні макромолекули і надмолекулярні конформації магнітного моменту наповнювача, термомодифікація оксидів металів, а також – УФ-активація порошків, яка супроводжується виникненням обмінних електронів, у комплексі визначають активність наповнювача, як акцептора. В результаті цього відбувається взаємодія вільних радикалів з активними центрами на поверхні оксидів металів. Це призводить до формування поверхневих прошарків навколо дисперсних частинок із значною товщиною і ступенем зшивання матриці. Достовірність описаних положень підтверджено оптичними дослідженнями зламу епоксидних композитів, наповнених газовою сажою (рис.5). Припускали, що взаємодія вільних радикалів, макромолекул і надмолекулярних конформацій з активними центрами на поверхні наповнювача у процесі УФ-активації призводить до прививання інгредієнтів олігомера до частинок оксидів металів ще на попередній стадії полімеризації (до введення твердника). Такі фізичні процеси при проходженні

хімічного зшивання забезпечують більший вміст в'язучого у стані поверхневих прошарків, збільшують ступінь гелеутворення у композиті, що суттєво позначається на структурі та когезійних характеристиках системи. При цьому важливе значення має вплив активності наповнювача на процеси структуроутворення в епоксидних системах, що підтверджено оптичними дослідженнями. Встановлено (рис.5,а), що уведення, як наповнювача немодифікованих частинок газової сажі призводить до формування структури епоксидного композиту з елементами глобулярних і, частково, фібрилярних надмолекулярних утворень. При цьому авторами відзначено, що у матеріалі формується структура, яка містить повітряні включення, що збільшує пористість системи. Значна швидкість проходження релаксаційних процесів у таких системах забезпечує їхню термодинамічну і кінетичну стабільність. Встановлено, що невисокі тиксотропні характеристики зумовлюють різке зниження фізико-механічних властивостей таких матеріалів і значну втомлюваність у процесі експлуатації [8]. Крім того, суттєва пористість ЕК знижує водостійкість наповнених систем, що позначається на їхніх антикорозійних властивостях. Експериментальними дослідженнями з використанням методу електронної мікроскопії підтверджено, що уведення в епоксидну матрицю термомодифікованих частинок газової сажі після УФ-опромінення значно покращує структуроутворення в'язучого у поверхневих прошарках (рис.5,б). Показано, що у поверхневих прошарках, які межують з частинками наповнювача, поряд з глобулярною структурою, характерною для епоксидів, формується фібрилярна надмолекулярна структура. На наш погляд, значна густина просторової сітки, а також велика кількість зв'язків глобулярних структур з активними центрами на поверхні сажі зменшують ймовірність розвертання даного типу надмолекулярних конформацій під впливом зростаючих внутрішніх напружень у процесі полімеризації. Очевидно, що формування такого типу структури ЕК внаслідок уведення термодинамічно, кінетично і хімічно активного дисперсного наповнювача забезпечує формування композиту з оптимальними когезійними характеристиками, що суттєво підвищує експлуатаційні властивості епоксидного матеріалу.

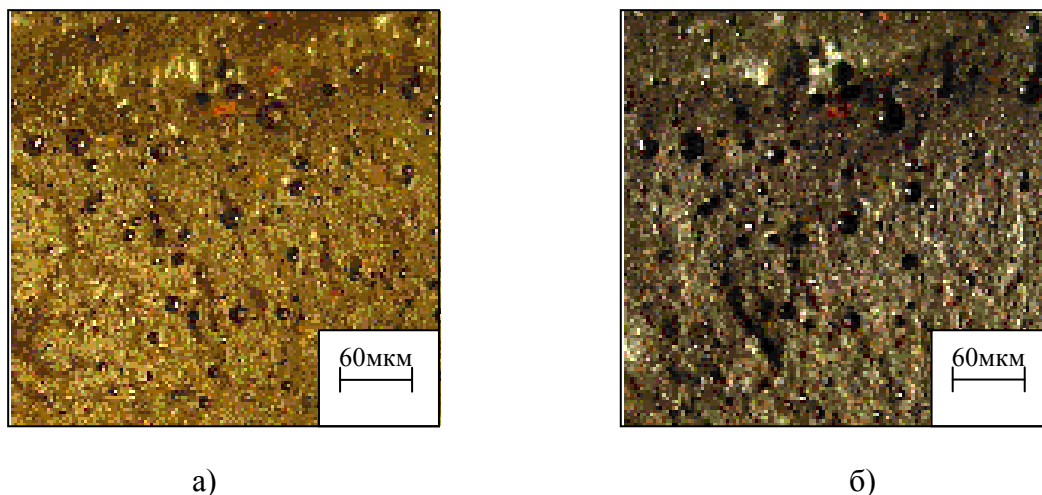


Рис.5. Структура ЕК, наповненого газовою сажею (50мас.ч. на 100мас.ч. ЕД-20) до (а) і після (б) термомодифікації наповнювача

Таким чином, у процесі досліджень встановлено комплексний вплив акцепторів різної природи на формування радикалів і структуроутворення ЕК у процесі УФ-опромінення. Показано існування синергічного ефекту при формуванні вільних радикалів внаслідок комплексного акцепторного впливу на макромолекули олігомерів молекул кисню, обмінних електронів і кінетично-активних груп на поверхні дисперсних частинок наповнювача. Доведений механізм впливу хімічної, термодинамічної, кінетичної і магнітної активності наповнювача як на формування

вільних радикалів у процесі УФ-обробки, так і на механізм їхнього прививання до оксидів металів. Встановлено, що збільшити хімічну і термодинамічну активність дисперсного наповнювача можливо термічною модифікацією частинок порошків. В результаті цього зростає ступінь зшивання матриці у поверхневих прошарках. Це суттєво поліпшує фізико-механічні характеристики матеріалу у процесі його експлуатації.

Висновки. Сучасний стан фізичної хімії полімеркомпозитів показує, що одним із перспективних напрямків створення гетерогенних матеріалів з оптимальними властивостями є попередня модифікація епоксидних композицій зовнішніми, зокрема ультрафіолетовим, полями. У даній роботі на основі експериментальних досліджень авторами експериментально доказано механізм поліпшення властивостей композитів за рахунок покращення взаємодії інгредієнтів системи внаслідок попереднього УФ-опромінення олігомерних систем. На основі класичних положень і експериментальних досліджень авторами встановлено і обґрунтовано існування синергічного ефекту підвищення експлуатаційних властивостей композитів внаслідок комплексного впливу зовнішнього УФ-випромінювання, хімічної і магнітної природи наповнювачів. Доказано, що таке підвищення відбувається за рахунок структурних ефектів у гетерогенних епоксидних системах. Показано також механізм комплексного впливу акцепторів (молекул кисню, обмінних електронів та інших активних центрів на поверхні частинок наповнювача) на створення вільних радикалів у полімері. Це визначає кінетичну, хімічну і термодинамічну активність дисперсних частинок у взаємодії з макромолекулами епоксидного олігомера у процесі зшивання. Важливим фактором у даній взаємодії є вплив магнітної природи частинок наповнювача на підвищення експлуатаційних властивостей епоксикомпозитів. Це відбувається за рахунок фізичної взаємодії полярних макромолекул і надмолекулярних конформацій з кінетично активними центрами на поверхні оксидів металів. Експериментально встановлено, що суттєвий вплив магнітного поля дисперсних частинок на формування надмолекулярних структур, типу глобул і фібрил, у макросистемах після УФ-опромінення ЕК і термоактивації дисперсних порошків. Це значно покращує тиксотропні і когезійні характеристики наповнених систем, ступінь зшивання матриці у поверхневих прошарках, що позначається на властивостях композитів у процесі експлуатації. Структурні дослідження зміни молекулярної маси і хімічної тривкості ЕК у процесі УФ-опромінення планується провести у майбутньому.

The physical-mechanical properties of polymer-composite materials depend on quantitative composition as well as magnetic and chemical nature of fillers. As a result of investigations, it was discovered that adding dispersed particles of inorganic nature and ultra-violet activation to polymer composition allows to regulate structure and properties of compositional materials. Features of polymer-composites ingredients magnetic properties influence on protective coating adhesive resistance.

Література

1. Долговечность стальных конструкций в условиях реконструкции. Е.В.Горохов, Я.Б.Брудка, М.А.Лубиньски и др. / Под ред. Е.В.Горохова.-М.:Стройиздат,1994.-488с.
2. Липатов Ю.С. Межфазные явления в полимерах.-К.:Наукова думка, 1980.-260с.
3. Плескачевский Ю.М., Смирнов В.В., Макаренко В.М. Введение в радиационное материаловедение полимерных композитов.-Мн.:Навука і техника, 1991.-191с.
4. Похмурський В.І., Мелехов Р.К., Куцан Г.М., Здановський В.Г. Корозійно-механічне руйнування зварних конструкцій.-К.:Наукова думка,1995.-264с.
5. Барамбойм Н.К. Механохимия высокомолекулярных соединений.-М.:Химия,1971.-364с.
6. Стухляк П.Д., Митник М.М., Орлов В.О. Вплив граничних прошарків на властивості полімерних композитних матеріалів (Огляд) // Фізико-хімічна механіка матеріалів.-2001.-№1.-С.69-75.
7. Зубов П.И., Сухарева Л.А. Структура и свойства полимерных покрытий.-М.:Химия,1982.-256с.
8. Букетов А.В., Стухляк П.Д., Митник М.М., Микитишин А.Г. Вплив міжфазної взаємодії на фізико-механічні властивості епоксикомпозитів // Машинознавство.-2002.-№7.-С.9-13.

Одержано 18.12.2004 р.