

УДК667.64:678.026

**О.О. Сапронов****ДОСЛІДЖЕННЯ ПРИРОДИ ХІМІЧНИХ І ФІЗИЧНИХ ЗВ'ЯЗКІВ ЕПОКСИДНИХ НАНОКОМПОЗИТІВ МЕТОДОМ ІЧ-, ЕПР-СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛІЗУ ТА ОПТИЧНОЇ МІКРОСКОПІЇ**

*У роботі методом інфрачервоної спектроскопії та електронного парамагнітного резонансу досліджено природу хімічних і фізичних зв'язків, які виникають при структуроутворенні епоксидної матриці і композитного матеріалу, що містить частки нанодисперсного наповнювача. Методом оптичної мікроскопії досліджено поверхню зламу вихідних і модифікованих ультразвуком наноккомпозитів. Встановлено механізм міжмолекулярної взаємодії нанодисперсного наповнювача з епоксидним олігомером.*

*Ключові слова:* матриця, епоксидний композит, нанонаповнювач.

*Рис. 1. Табл. 2. Літ. 10.*

**А.А. Сапронов****ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИРОДЫ ХИМИЧЕСКИХ И ФИЗИЧЕСКИХ СВЯЗЕЙ ЭПОКСИДНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ МЕТОДОМ ИК-, ЭПР-СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА И ОПТИЧЕСКОЙ МИКРОСКОПИИ**

*Исследована природа химических и физических связей, которые возникают при структурообразовании эпоксидной матрицы и композитного материала, содержащего частицы нанодисперсного наполнителя. Установлен механизм межмолекулярного взаимодействия нанодисперсного наполнителя с эпоксидным олигомером.*

*Ключевые слова:* матрица, эпоксидный композит, нанонаполнитель.

**O.O. Saponov****STUDY OF THE NATURE OF CHEMICAL AND PHYSICAL LINKS OF EPOXY NANOCOMPOSITES BY IR, EPR SPECTRAL ANALYSIS AND OPTICAL MICROSCOPY**

*The nature of the chemical and physical connections that occur in structure formation and the epoxy matrix composite material comprising particles nanodispersed filler. The mechanism of intermolecular interaction nanodispersed filler with epoxy oligomer.*

*Keywords:* matrix epoxy composite, nanofillers.

**Постановка проблеми.** В останні роки дослідження, пов'язані із застосуванням наноккомпозитних матеріалів (НКМ), у різних галузях промисловості, у тому числі і в суднобудуванні, розвиваються досить активно. При введенні у епоксидний зв'язувач мікро- і нанодисперсних наповнювачів істотно змінюються у комплексі фізико-механічні, антикорозійні і технологічні властивості НКМ. Це зумовлено з локальними хімічними взаємодіями при зшиванні матриці, на що впливають такі основні параметри, як швидкість перебігу фізико-хімічних процесів, рухливість і деформованість олігомерних ланцюгів, упорядкованість їх структури, можливість утворення вільних радикалів навколо часток наповнювача.

Відомо [1, 2], що введення навіть невеликої кількості нанодисперсного наповнювача приводить до значного поліпшення властивостей композитних матеріалів (КМ) порівняно з композитами, які містять мікрочастки. Однак, з огляду на досить високу собівартість нанодисперсних наповнювачів, виняткову цікавість представляють саме ті напрямки застосування НКМ, у яких для досягнення промислово значущих макроефектів досить використання наноматеріалів в «гомеопатичних» дозах [1]. Проте можливе застосування і дешевих нанонаповнювачів, які є об'єктом дослідження у даній роботі.

Крім того, дослідження структури НКМ методом ІЧ- та ЕПР-спектроскопії та оптичної мікроскопії з метою наступного аналізу особливостей перебігу фізико-хімічних процесів при їх формуванні дозволяють більш глибоко зрозуміти процеси і закономірності структуроутворення епоксиккомпозитів, наповнених нанодисперсними частками. Це дозволить на основі отриманих результатів створювати нові захисні покриття з підвищеними антикорозійними властивостями і зносостійкістю для суднобудування.

**Аналіз останніх досліджень і публікацій.** Слід зазначити, що при розробленні покриттів на основі епоксидної діанової смоли ЕД-20 важливим чинником на початковому етапі формування КМ є: технологія формування, оптимізація інгредієнтів та режимів впливу ультразвукової обробки (УЗО) на властивості матеріалів. Важливим також є дослідження механізму перебігу фізико-хімічних процесів зшивання при введенні нанодисперсних наповнювачів різної фізичної природи

у епоксидний зв'язувач. Відомо [2], що одним з важливих напрямків поліпшення міжфазової взаємодії при структуроутворенні КМ і, як наслідок, підвищення їх фізико-механічних та експлуатаційних характеристик є попередня обробка інгредієнтів композитів зовнішніми енергетичними полями. У цьому плані перспективним є використання УЗО епоксидних композицій до введення твердника, що забезпечує активацію процесів структуроутворення [3-5].

Додатково проведені дослідження показали, що найбільш вигідно вводити частки наноаповнювача в менш в'язке середовище. Тому нами для досягнення рівномірного розподілу нанодисперсного наповнювача спеченого композиту (ННСК) у епоксидному олігомері ЕД-20 була розроблена технологія введення часток у епоксидний зв'язувач (більш детально технологія описується далі в роботі), яка передбачає попереднє підігрівання олігомера до  $T = 353 \text{ K}$  впродовж часу  $t = 20 \pm 1 \text{ хв.}$  з наступною УЗО композиції. У такому середовищі процес диспергування за допомогою УЗО забезпечує як кавітаційні процеси, так і рівномірний розподіл часток у композиції, що в свою чергу зумовлює поліпшення властивостей матеріалів. Кавітаційні процеси, які відбуваються в композиції під час УЗО, приводять до активації епоксидних макромолекул, додаткового зниження в'язкості системи, а також до зростання температури полімерного зв'язувача. При цьому відбувається рівномірний розподіл наноаповнювача у об'ємі зв'язувача (за рахунок диспергування), а також утворення вільних радикалів (за рахунок кавітаційних процесів).

Виходячи з цього, цікавим з наукової і практичної точки зору, було проведення досліджень, пов'язаних з введенням наночасток у олігомери ЕД-20 і визначення природи хімічних зв'язків, які виникають при структуроутворенні НКМ.

**Мета роботи** – методом ІЧ- та ЕПР-спектроскопії і оптичної мікроскопії встановити закономірності формування і природу хімічних та фізичних зв'язків при структуроутворенні епоксидних наноккомпозитів.

**Матеріали та методика дослідження.** Виходячи з наведеного вище, як основний компонент для зв'язувача при формуванні епоксидних КМ вибрано епоксидний діановий олігомер марки ЕД-20 (ГОСТ 10587-84), який характеризується високою адгезійною та когезійною міцністю, незначною усадкою і технологічністю при нанесенні на поверхні складного профілю.

Для зшивання епоксидних композицій використано твердник поліетиленполіамін ПЕПА (ТУ 6-05-241-202-78), що дозволяє затверджувати матеріали при кімнатних температурах. Відомо [2], що ПЕПА є низькомолекулярною речовиною, яка складається з таких взаємозв'язаних компонентів:  $[-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-]_n$ . Зшивали КМ, вводячи твердник у композицію при стехіометричному співвідношенні компонентів за вмісту (мас.ч.) – ЕД-20 : ПЕПА – 100 : 10.

Як наповнювач було використано нанодисперсні частки спеченого композиту ННСК, до складу якого входять оліго-елементи (мінерали, солі, метали). Зокрема, до оліго-елементів відносяться: вуглець, бікарбонати, залізо, цинк, магній, натрій, марганець. ННСК вводили у зв'язувач при вмісті 0,05 мас.ч. на 100 мас.ч. епоксидного олігомеру ЕД-20 (тут і далі за текстом мас.ч. наводяться на 100 мас.ч. епоксидного олігомера ЕД-20).

Епоксидний композит з наноаповнювачем ННСК формували за такою технологією з виконанням температурно-часових режимів: попереднє дозування епоксидної діанової смоли ЕД-20, підігрівання смоли та нанодисперсного наповнювача до температури  $T = 353 \pm 2 \text{ K}$  і витримка компонентів при даній температурі упродовж часу  $\tau = 20 \pm 0,1 \text{ хв.}$ ; дозування наповнювача та подальше введення його в епоксидний зв'язувач; гідродинамічне суміщення олігомера ЕД-20 і наноаповнювача упродовж часу  $\tau = 1 \pm 0,1 \text{ хв.}$ ; УЗО композиції упродовж часу  $\tau_3 = 1,5 \pm 0,1 \text{ хв.}$ ; охолодження композиції до кімнатної температури упродовж часу  $\tau = 60 \pm 5 \text{ хв.}$ ; введення твердника ПЕПА і перемішування композиції упродовж часу  $\tau = 5 \pm 0,1 \text{ хв.}$  Надалі затверджували КМ за експериментально встановленим режимом: формування зразків та їх витримання упродовж часу  $\tau = 12,0 \pm 0,1 \text{ год.}$  при температурі  $T = 293 \pm 2 \text{ K}$ , нагрівання зі швидкістю  $v = 3 \text{ град / хв.}$  до температури  $T = 393 \pm 2 \text{ K}$ , витримання КМ упродовж часу  $\tau = 2,0 \pm 0,05 \text{ год.}$  повільне охолодження до температури  $T = 293 \pm 2 \text{ K}$ . З метою стабілізації структурних процесів у матриці зразки витримували упродовж часу  $\tau = 24 \text{ год.}$  на повітрі при температурі  $T = 293 \pm 2 \text{ K}$  з наступним проведенням експериментальних випробувань.

Для визначення природи хімічних зв'язків, які виникають при структуроутворенні НКМ, використано метод ІЧ-спектроскопії. Якісний аналіз ІЧ-спектрів проводили за законом Ламберта-Бера, враховуючи при цьому значення оптичної густини ( $D$ ) і напівширини ( $b$ ) смуг поглинання на спектрах НКМ. Для підвищення точності результатів дослідження враховували поправки на часткове розсіювання інфрачервоного випромінювання та перекриття сусідніх піків поглинання. Для цього будували базову лінію за методикою, описаною у праці [6]. Далі оцінювали

характеристики смуг поглинання, аналізуючи інтенсивність пропускання зразком інфрачервоних променів. Розшифровували ІЧ-спектри за методиками, описаними у працях [6, 7]. При розшифруванні спектрів враховували хімічний склад макромолекул епоксидного олігомера ЕД-20, твердника ПЕПА і нанонаповнювача ННСК. ІЧ-спектри знімали за двома методами. За першим методом досліджували поглинання інфрачервоних променів рідких зразків, які знаходились між двома сольовими пластинками-скельцями (олігомер ЕД-20 без УЗО, олігомер ЕД-20 після УЗО і ПЕПА). За другою методикою аналізували ІЧ-спектри зшитої матриці без і після УЗО, НКМ без і після УЗО, а також нанонаповнювача ННСК.

Перша методика передбачала поміщення в кюветі краплі досліджуваного рідкого матеріалу між двома сольовими пластинками, після чого її встановлювали у спектрофотометр і знімали спектр. Бажано, щоб у межах перерізу світлового променя спектрометра товщина зразка була однаковою, тому в даному випадку було використано спейсери товщиною  $d = 0,25$  мм. За другою методикою матеріал попередньо подрібнювали, просушували при температурі  $T = 373$  К впродовж часу  $t = 20 \pm 1$  хв, перемішували в агатовій ступці з порошком KBr, а далі на гідравлічному пресі з зусиллям  $F = 20$  МПа формували таблетку при співвідношенні: досліджуваний матеріал – 1 мг, KBr – 300 мг. ІЧ-спектри досліджували на спектрофотометрі марки «IRAffinity-1» (Японія) у області частот  $400 \dots 4000$   $\text{cm}^{-1}$  однопроменевим методом у відбитому світлі. Розгортку спектру за хвильовими числами  $\lambda^{-1} = \nu$  здійснювали на діаграмі у межах 225 мм у діапазоні вибраних частот. Хвильові числа визначали за допомогою комп'ютерної програми IRsolution. Помилка при визначенні хвильового числа  $\nu = \pm 0,01$   $\text{cm}^{-1}$ , визначення точності положення піку  $\pm 0,125$   $\text{cm}^{-1}$ . Фотометрична точність становила  $\pm 0,2$  % при програмному управлінні щільною і тривалістю інтегрування –  $t = 10$  с. Крок інтегрування –  $\Delta\lambda = 4$   $\text{cm}^{-1}$ .

Для визначення природи вільних радикалів у наночастках, матриці і композитах використано метод ЕПР-спектроскопії. В основі методу лежить явище резонансного поглинання енергії електромагнітних хвиль парамагнітними частками, поміщених у постійне магнітне поле. Поглинання здійснюється неспареними електронами, що перебувають у зразку полімеру. За формою, інтенсивністю, розташуванням й розщепленням спектру, а також, використовуючи атласи спектрів ЕПР ідентифікували природу радикалів.

Слід зазначити, що даний метод є єдиним для «прямого» спостереження неспарених електронів. Прилад видає першу похідну на кривій поглинання енергії. Інтенсивність ліній ЕПР-спектру – це площа під його кривою, що пропорційна числу неспарених електронів у зразку. У хімії полімерів цей метод широко використовується для визначення кількості вільних радикалів, що утворюються при окиснюванні й деструкції полімерів (у тому числі механодеструкції) і полімеризації. Це пов'язано з високою чутливістю методу, яка дозволяє виявляти концентрацію радикалів порядку  $10^{-9}$ - $10^{-11}$  моль/л [8, 9].

ЕПР-спектри досліджували на спектрометрі марки «CMS-8400». При аналізі ЕПР-спектрів за допомогою програми «EPR Commander 4.0» визначали наступні характеристики: «*Width*» – ширина (розраховується, як різниця між величинами магнітного поля у точках мінімуму і максимуму спектру); «*Intensity*» – інтенсивність (максимальна різниця амплітуд на фрагменті); «*Concentration*» – концентрація парамагнітних центрів (розрахунок подвійного інтеграла фрагмента);  $H_0$  – середня величина.

Дослідження структури КМ проводили на металографічному мікроскопі моделі XJL-17AT, який оснащений камерою 130 UMD (1,3 Mega Pixels). Діапазон збільшення зображення – від  $\times 100$  до  $\times 1600$ . У роботі зразки досліджували при такому збільшенні:  $\times 100$ ,  $\times 200$ ,  $\times 400$ . Для обробки цифрових зображень використовували програмне забезпечення «Image Analyse».

**Результати досліджень та їх обговорення.** Попередніми дослідженнями фізико-механічних і теплофізичних властивостей НКМ було встановлено, що оптимальний загальний час УЗО композиції з частками ННСК (при вмісті наповнювача  $q = 0,05$  мас.ч.) становить:  $\tau_3 = (1,0 \dots 1,5) \pm 0,1$  хв, тривалість імпульсу  $\tau_i = 10$  с. При цьому адгезійна міцність при зсуві КМ становить  $\sigma_\tau = 15,0$  МПа, адгезійна міцність при розриві  $\sigma_a = 76,6$  МПа, залишкові напруження –  $\sigma_z = 1,4$  МПа, модуль пружності –  $E = 3,7$  ГПа, руйнівні напруження при згинанні –  $\sigma_{ze} = 100$  МПа, теплостійкість (за Мартенсом) –  $T = 342$  К. Проте для визначення природи хімічних і фізичних зв'язків фізико-механічних і теплофізичних досліджень не є достатньо. Тому для більш детального вивчення і встановлення закономірностей перебігу фізико-хімічних процесів при структуроутворенні НКМ нами було проведено ІЧ- та ЕПР-спектральний порівняльний аналіз структури вихідних, наповнених і оброблених УЗО зразків.

При дослідженні природи хімічних зв'язків широко розповсюджений аналіз ІЧ-спектрів поглинання, які виникають при проходженні випромінювання через речовину. Відомо [6], що кожна речовина має свій коливальний спектр. Число смуг поглинання у спектрі, їх ширина, форма й інтенсивність визначаються структурою та хімічним складом речовини. Це дає можливість за ІЧ-спектрами проводити аналіз речовини у всіх агрегатних станах.

Аналіз ІЧ-спектрів епоксидного олігомера ЕД-20 без УЗО, олігомера ЕД-20 після УЗО, ПЕПА і наночасток ННСК дозволи виявити існування широкого спектру смуг поглинання, які характеризують валентні, маятникові та деформаційні коливання бокових груп та сегментів макромолекул (табл. 1). При порівнянні спектрів олігомера ЕД-20 без і після УЗО слід звернути увагу на смуги поглинання у області частот  $\nu = 1242,16; 1454,33; 1604,77; 2291,43; 2870,08 \text{ см}^{-1}$  (олігомер без УЗО) і аналогічні смуги поглинання у області частот  $\nu = 1238,30; 1458,18; 1608,63; 2283,72; 2873,64 \text{ см}^{-1}$  (олігомер після УЗО). Слід зауважити, що ці смуги є ідентичними, однак після УЗО вони зміщуються за частотою і характеризуються збільшеною оптичною густиною  $D$  % та напівшириною  $b \text{ см}^{-1}$ . Без УЗО смуга поглинання при хвильовому числі  $\nu = 1242,16 \text{ см}^{-1}$  має оптичну густину  $D = 35,2$  % і напівширину  $b = 39,9 \text{ см}^{-1}$ , а після УЗО олігомера ЕД-20 відбувається зміщення максимуму оптичної густини на  $3,86 \text{ см}^{-1}$  у бік менших хвильових чисел і при  $\nu = 1238,30 \text{ см}^{-1}$  оптична густина збільшується до  $D = 46,6$  %, а напівширина до  $b = 46,6 \text{ см}^{-1}$  відповідно. Дані смуги вказують про присутність деформаційних коливань груп -ОН- та валентних коливань -С-О- груп. Також смуга поглинання при хвильовому числі  $\nu = 1454,33 \text{ см}^{-1}$  (без УЗО) свідчить про деформаційні коливання -СН-, метильної -СН<sub>3</sub>-С- та метиленової -СН<sub>2</sub>- груп, при цьому смуга має оптичну густину  $D = 14,1$  % і напівширину  $b = 25,9 \text{ см}^{-1}$ , проте після УЗО відбувається зміщення максимуму оптичної густини на  $\Delta\nu = 3,85 \text{ см}^{-1}$  у бік більших хвильових чисел, і при  $\nu = 1458,18 \text{ см}^{-1}$  оптична густина збільшується до  $D = 17,2$  %, а напівширина до  $b = 27,9 \text{ см}^{-1}$  відповідно. З виявлених смуг поглинання також помітно, що у олігомері без УЗО при частоті  $\nu = 1604,77 \text{ см}^{-1}$  оптична густина –  $D = 38,9$  %, напівширина –  $b = 18,9 \text{ см}^{-1}$ , а у олігомері після УЗО при  $\nu = 1608,63 \text{ см}^{-1}$  оптична густина збільшується до  $D = 43,6$  %, а напівширина залишається незмінною. Додатково встановлено зміщення максимуму оптичної густини при даній частоті на  $\Delta\nu = 3,86 \text{ см}^{-1}$  у бік більших хвильових чисел. Доведено, що дані смуги свідчать про присутність у олігомері подвійних зв'язків валентних коливань -С=С- груп [6], кількість яких після УЗО смоли ЕД-20 зростає.

При частоті  $\nu = 2291,43 \text{ см}^{-1}$  оптична густина для вихідного олігомеру становить  $D = 3,3$  % і напівширина –  $b = 37,7 \text{ см}^{-1}$ . Проте для олігомеру після УЗО відбувається зміщення максимуму оптичної густини на  $\Delta\nu = 3,85 \text{ см}^{-1}$  в бік менших хвильових чисел і при  $\nu = 2283,72 \text{ см}^{-1}$  оптична густина збільшується до  $D = 7,7$  %, а напівширина до  $b = 43,6 \text{ см}^{-1}$ . Дані смуги виявлені внаслідок валентних коливань епоксидної групи.

При частоті  $\nu = 2870,08 \text{ см}^{-1}$  виявлено смугу поглинання з плечем незначної інтенсивності, оптична густина якої становить  $D = 2$  % і напівширина –  $b = 25 \text{ см}^{-1}$ . Після УЗО встановлено зміщення максимуму даної смуги на  $\Delta\nu = 3,56 \text{ см}^{-1}$  в бік більших хвильових чисел, і при  $\nu = 2873,64 \text{ см}^{-1}$  оптична густина практично не збільшується ( $D = 2,1$  %) і напівширина також залишається незмінною. Виявлення смуги поглинання при цих частотах свідчить про валентні коливання -СН-, метильної -СН<sub>3</sub>-С- та метиленової -СН<sub>2</sub>-груп. Також при аналізі ІЧ-спектрів олігомера ЕД-20 без і після УЗО виявлено смуги поглинання у області частот  $\nu = 2927,74 \dots 3510,45 \text{ см}^{-1}$ , характерні для валентних коливань -ОН-груп.

Виходячи з наведеного вище і порівнявши спектри олігомера ЕД-20 без і після УЗО, можна стверджувати, що під час обробки олігомера виникають кавітаційні процеси, які супроводжуються не лише додатковим підігріванням композиції, але й активацією ланцюгів макромолекул з наступним утворенням вільних радикалів. Це, у свою чергу, сприяє підвищеній рухливості молекул олігомера і внаслідок цього ланцюги стають більш мобільними, порівняно з полімерними ланцюгами матеріалу без УЗО. Зміщення смуг поглинання, збільшення їх інтенсивності і ширини при різних хвильових частотах, які виявлено після ультразвукової обробки олігомера ЕД-20, можна пояснити лише вище зазначеними факторами.

Надалі аналізували ІЧ-спектри твердника ПЕПА. Встановлено, що у області хвильових чисел  $\nu = 779,24 \dots 1072,42 \text{ см}^{-1}$  формується складний спектр набору смуг поглинання, який відповідає маятниковим коливанням -NH- і -СН-груп, а також валентним коливанням -С-С- і -СН-груп. Крім того, при частотах  $\nu = 1303,88, 1458,18$  і  $1597,06 \text{ см}^{-1}$  виявлено смуги, які характерні для -СН- і -NH-деформаційних коливань. Також при аналізі ІЧ-спектрів твердника ПЕПА виявлено смуги при  $\nu = 3287,99; 2935,66$  і  $2112,21 \text{ см}^{-1}$ , які з'являються внаслідок валентних коливань -СН- і -NH-груп.

Таблиця 1. Характеристичні смуги поглинання і параметри їх інтенсивності згідно ІЧ-спектрального аналізу

Характеристики смуги		Олігомер ЕД-20 без УЗО	Олігомер ЕД-20 після УЗО	ПЕПА	Нанонаповнювач ННСК	Епокс. матриця без УЗО	Епокс. матриця після УЗО	НKM без УЗО	НKM після УЗО
Група	$\nu$ , см <sup>-1</sup>								
-CH <sub>2</sub> - валентні коливання	416,62	-	-	-	+	-	-	-	+
-CH- маятникові коливання, -CH <sub>2</sub> - валентні коливання,	559, 36- 574, 79	+	-	-	-	+	-	+	+
-CH- маятникові коливання, алкени: C-CH <sub>2</sub>	651,94	-	-	-	-	-	-	-	+
-NH- і -CH- маятникові коливання	779,24	-	-	+	-	-	-	-	-
-OH- деформаційні коливання, -C-O- валентні коливання	1242,16- 1238,30	+	+	-	-	-	-	-	-
-CH- деформаційні коливання, -C-N- валентні коливання	1303,88	-	-	+	-	-	-	-	-
-CH- деформаційні коливання, метилен -CH <sub>2</sub> -, метил CH <sub>3</sub> -C	1454,33- 1458,18	+	+	+	-	-	-	+	+
-C=C- валентні коливання -NH-деформаційні коливання, -C=C- і -C=N- валентні коливання, первинні CH <sub>2</sub> -NH <sub>2</sub> , -NH <sub>2</sub> аміногрупи	1604,77- 1608,63	+	+	-	-	+	+	+	+
-C-O- валентні коливання	1743,65- 2515,18	+	+	-	+	+	+	+	+
Валентні коливання епоксидної групи	2071,55- 2318,44	+	+	-	+	+	+	+	+
-CH- валентні коливання, -CH <sub>2</sub> -метилен	2819,93- 2823,79	-	-	-	-	-	+	-	+
-OH- і -NH- валентні коливання	3356,14- 3645,46	-	-	-	+	+	+	+	-

Аналіз ІЧ-спектрів нанонаповнювача ННСК дозволив виявити смуги поглинання у області хвильових чисел  $\nu = 416,62 \dots 567,07 \text{ см}^{-1}$ , які з'являються внаслідок валентних коливань -CH<sub>2</sub>-груп, а також маятникових коливань -CH- і -NH-груп у області хвильових чисел  $\nu = 617,22 \dots 875,68 \text{ см}^{-1}$ . Смуги високої інтенсивності, виявлені при хвильовому числі  $\nu = 1442,75 \text{ см}^{-1}$ , з'являються внаслідок деформаційних коливань -CH-груп. Також спостерігали смуги при хвильових числах  $\nu = 2850,79$  і  $2924,09 \text{ см}^{-1}$ , які з'являються внаслідок валентних коливань -CH-, -OH- і -NH- груп. У області хвильових чисел  $\nu = 1060,85 \dots 1188,15 \text{ см}^{-1}$  формується складний спектр набору смуг поглинання, який відповідає валентним коливанням -C-C-, -CN- і -C-O- груп, а також первинної аміногрупи CH<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>, а при хвильовому числі  $\nu = 1446,02 \text{ см}^{-1}$ , виявлено коливання деформаційних -OH-груп. Також у області хвильових чисел  $1743,65 \dots 2515,18 \text{ см}^{-1}$  формується складний спектр набору смуг поглинання, які відповідають валентним коливанням -C-O-груп, а поглинання у області частоти  $\nu = 3356,14 \text{ см}^{-1}$  свідчить про валентні коливання -OH- і -NH-груп. Тобто, можна припустити, що завдяки групі -NH-, яка виявлена в тверднику ПЕПА і нанонаповнювачі ННСК, а також -CH- і -OH-груп, які виявлено в усіх зазначених вище складових композиції, може відбуватись взаємодія компонентів, внаслідок чого утворюватимуться більш стійкі подвійні зв'язки і, як наслідок, повне зшивання НКМ.

На наступному етапі проводили порівняння ІЧ-спектрів зшитої матриці без УЗО із зшитою матрицею після УЗО, а також нанокompозиту без УЗО із нанокompозитом після УЗО (табл. 1). При порівнянні спектрів було встановлено, що у області хвильових чисел  $\nu = 420 \dots 2318,44 \text{ см}^{-1}$

відбувається зміщення максимуму смуг поглинання матеріалу модифікованої УЗО епоксидної матриці порівняно з необробленою. Зокрема, на спектрі вихідної матриці виявлено смугу поглинання з частотою  $\nu = 420,48 \text{ см}^{-1}$ , яка має оптичну густину  $D = 5,1 \%$  і напівширину  $b = 9,7 \text{ см}^{-1}$ , а для матриці після УЗО спостерігали зміщення максимуму даної смуги на  $\Delta\nu = 3,86 \text{ см}^{-1}$  у бік більших хвильових чисел і при  $\nu = 424,34 \text{ см}^{-1}$  її оптична густина збільшується до  $D = 6,1 \%$ , а напівширина до  $b = 13,2 \text{ см}^{-1}$  відповідно. Дані смуги поглинання характеризують валентні коливання  $-\text{CH}_2$ -груп. Також у матриці без УЗО на спектрі виявлено смугу з частотою  $\nu = 559,36 \text{ см}^{-1}$ , яка має оптичну густину  $D = 7,7 \%$  і напівширину  $b = 56,1 \text{ см}^{-1}$ , а після УЗО відбувається її зміщення максимуму на  $3,85 \text{ см}^{-1}$  у бік більших хвильових чисел і при частоті  $\nu = 563,21 \text{ см}^{-1}$  її оптична густина збільшується до  $D = 10,4 \%$ , а напівширина до  $b = 58,5 \text{ см}^{-1}$ . Дана смуга характеризує валентні коливання  $-\text{CH}_2$ -груп та алкеної  $-\text{C}=\text{CH}_2$ -групи.

Смуга поглинання при хвильовому числі  $\nu = 640,37 \text{ см}^{-1}$  свідчить про маятникові коливання  $-\text{CH}$ -групи та наявність алкенів  $-\text{C}-\text{CH}_2$  і має оптичну густину  $D = 1,3 \%$  і напівширину  $b = 6,7 \text{ см}^{-1}$ . Проте у матриці після УЗО відбувається зміщення максимуму цієї смуги на  $7,71 \text{ см}^{-1}$  у бік більших хвильових чисел і при частоті  $\nu = 648,08 \text{ см}^{-1}$  оптична густина зменшується до  $D = 0,9 \%$ , а напівширина – до  $b = 3,1 \text{ см}^{-1}$ . Це свідчить про значний вплив УЗО на процеси зшивання і суттєву конверсію даних груп при полімеризації модифікованої матриці.

Смуга поглинання для вихідної матриці при хвильовому числі  $\nu = 759,95 \text{ см}^{-1}$  має оптичну густину  $D = 1,4 \%$  і напівширину  $b = 10,2 \text{ см}^{-1}$ , проте після УЗО відбувається зміщення її максимуму на  $\Delta\nu = 3,86 \text{ см}^{-1}$  у бік більших хвильових чисел і при  $\nu = 763,81 \text{ см}^{-1}$  оптична густина смуги збільшується до  $D = 2,1 \%$ , а напівширина збільшується до  $b = 16,2 \text{ см}^{-1}$ . Утворені смуги відносяться до маятникових коливань  $-\text{CH}$ -,  $-\text{NH}$ - груп і первинної аміногрупи  $-\text{NH}_2$ . Також виявлені валентні коливання епоксидних,  $-\text{C}-\text{C}$ -,  $-\text{C}-\text{N}$ - та  $-\text{C}-\text{O}$ - груп на спектрі матриці без УЗО при частоті  $\nu = 933,55 \text{ см}^{-1}$  і у матриці після УЗО при частоті  $\nu = 937,40 \text{ см}^{-1}$ . При цьому спектр з частотою  $\nu = 933,55 \text{ см}^{-1}$  має оптичну густину  $D = 3,3 \%$  і напівширину  $b = 41,3 \text{ см}^{-1}$ , проте на спектрі матриці після УЗО відбувається зміщення максимуму оптичної густини на  $\Delta\nu = 3,85 \text{ см}^{-1}$  у бік більших хвильових чисел і при  $\nu = 937,40 \text{ см}^{-1}$  оптична густина збільшується до  $D = 4,8 \%$ , а напівширина – до  $b = 42,7 \text{ см}^{-1}$ .

Слід відмітити наявність смуги поглинання з частотою  $\nu = 1180,44 \text{ см}^{-1}$ , яка має оптичну густину  $D = 16,2 \%$  і напівширину  $b = 10,1 \text{ см}^{-1}$ , проте після УЗО відбувається зміщення максимуму цієї смуги на  $\Delta\nu = 3,85 \text{ см}^{-1}$  у бік більших хвильових чисел і при  $\nu = 1184,29 \text{ см}^{-1}$  оптична густина збільшується до  $D = 16,7 \%$ , а напівширина – до  $b = 11,7 \text{ см}^{-1}$ . Дана смуга свідчить про валентні коливання  $-\text{C}-\text{C}$ -,  $-\text{C}-\text{N}$ - і  $-\text{C}-\text{O}$ -груп, а також первинних  $-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ - і вторинних  $-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_2$  аміногруп.

Смуга поглинання при хвильовому числі  $\nu = 1647,21 \text{ см}^{-1}$  має оптичну густину  $D = 2,3 \%$  і напівширину  $b = 20,5 \text{ см}^{-1}$ , проте після УЗО відбувається зміщення її максимуму на  $\Delta\nu = 19,29 \text{ см}^{-1}$  у бік більших хвильових чисел і при  $\nu = 1666,50 \text{ см}^{-1}$  оптична густина збільшується до  $D = 5,3 \%$ , а напівширина збільшується до  $b = 52,4 \text{ см}^{-1}$ . Наявність цієї смуги свідчить про наявність подвійних зв'язків валентних коливань  $-\text{C}=\text{C}$ -,  $-\text{C}=\text{N}$ - та  $-\text{C}=\text{O}$ -груп, кількість яких збільшується у матриці після УЗО. Також виявлено валентні коливання епоксидної групи при частотах  $\nu = 2306,86 \dots 2318,44 \text{ см}^{-1}$ . При цьому смуга з частотою  $\nu = 2306,86 \text{ см}^{-1}$  має оптичну густину  $D = 1,4 \%$  і напівширину  $b = 41,3 \text{ см}^{-1}$ , проте у матеріалі після УЗО відбувається зміщення її максимуму на  $\Delta\nu = 11,6 \text{ см}^{-1}$  у бік більших хвильових чисел і при  $\nu = 2318,44 \text{ см}^{-1}$  оптична густина збільшується до  $D = 2,9 \%$ , а напівширина – до  $b = 49,1 \text{ см}^{-1}$ .

Тобто, можна зробити висновок, що зміщення у діапазоні хвильових чисел  $\nu = 420,48 \dots 2318,44 \text{ см}^{-1}$  пояснюється як підвищеною рухливістю молекул олігомеру внаслідок впливу УЗО (кавітаційних процесів), так і тим, що у модифікованій матриці спостерігається значно більша кількість кратних зв'язків  $\text{C}=\text{C}$ ,  $\text{C}=\text{N}$ ,  $\text{C}\equiv\text{C}$ -,  $-\text{C}=\text{O}$ - і т.д. Виявлені такі характерні смуги поглинання пов'язані з коливаннями, у яких, в основному, відбувається розтягування відповідних зв'язків внаслідок перебігу кавітаційних процесів під час УЗО. Наявність групових частот викликано також тим, що в такому коливанні найбільшу участь приймає незначна група атомів, при цьому змінюються довжини усіх зв'язків і величини кутів між ними. Також при аналізі спектрів обох матриць було встановлено, що суттєві зміни відбуваються у області хвильових чисел  $\nu = 2823,79 \dots 3645 \text{ см}^{-1}$ . Поява на ІЧ-спектрі епоксидної матриці після УЗО смуги при частоті  $\nu = 2823,79 \text{ см}^{-1}$  доводить, що в реакціях полімеризації не повністю беруть участь групи  $-\text{CH}$ - і метиленового радикалу  $-\text{CH}_2$ -. Також не менш важливим є відсутність після УЗО смуг поглинання при частоті  $\nu = 3194,12$  та  $\nu = 3271,27 \text{ см}^{-1}$ . Вважали, що близькі за масою атоми з'єднані

зв'язками, які мають близькі силові коефіцієнти, внаслідок чого відбувається взаємодія груп  $-CH_2-$ ,  $-OH-$  і  $-NH-$ . Це є наслідком додаткового зшивання матриці після УЗО, підтвердженням чого є відсутність смуг поглинання у модифікованому енергетичним полем матеріалі.

Порівнюючи спектри вихідного і модифікованого НКМ можна стверджувати, що в області хвильових чисел  $\nu = 420 \dots 1604,77 \text{ см}^{-1}$  відбувається також суттєве зміщення смуг поглинання і зміна їхніх характеристик після УЗО композицій з ННКС. Зокрема, зміщення смуг поглинання виявлено у області частот  $\nu = 428,20; 459,06; 686,66; 729,09; 759,95; 937,40; 1033,85; 1103,28; 1184,29; 1249,87; 1411,89; 1458,18$  і  $2063,83 \text{ см}^{-1}$ . У вихідному композиті смуга поглинання при хвильовому числі  $\nu = 428,20$  має оптичну густину  $D = 2,7 \%$  і напівширину  $b = 19,3 \text{ см}^{-1}$ , а у НКМ після УЗО відбувається зміщення максимуму цієї смуги на  $\Delta\nu = 11,58 \text{ см}^{-1}$  у бік менших хвильових чисел і при  $\nu = 416,62 \text{ см}^{-1}$  оптична густина зменшується до  $D = 1,65 \%$ , а напівширина збільшується до  $b = 37,8 \text{ см}^{-1}$ . Це є підтвердженням того, що після обробки формується більш зшитий композит за  $-CH_2-$  групами, позаяк оптична густина смуги поглинання, що характеризує їх валентні коливання зменшується, а напівширина навпаки суттєво збільшується.

Також при аналізі спектру необробленого НКМ встановлено існування смуги при частоті  $\nu = 459,06 \text{ см}^{-1}$ , яка має оптичну густину  $D = 2,8 \%$  і напівширину  $b = 14,1 \text{ см}^{-1}$  (рис. 1). На спектрі НКМ після УЗО спостерігали зміщення її максимуму на  $\Delta\nu = 19,29 \text{ см}^{-1}$  у бік більших хвильових чисел і при  $\nu = 478,35 \text{ см}^{-1}$  оптична густина збільшується та становить  $D = 3,1 \%$ , а напівширина зменшується до  $b = 12,6 \text{ см}^{-1}$ . Виникнення цієї смуги поглинання також свідчить про існування валентних коливань  $-CH_2-$  груп у НКМ. Смуга поглинання при хвильовому числі  $\nu = 686,66 \text{ см}^{-1}$  свідчить про маятникові коливання  $-CH-$  і  $-NH-$  груп та наявність алкенів  $-C-CH_2-$ , має оптичну густину  $D = 2,9 \%$  і напівширину  $b = 21,2 \text{ см}^{-1}$ . Проте у НКМ після УЗО відбувається зміщення максимуму оптичної густини на  $\Delta\nu = 19,29 \text{ см}^{-1}$  у бік менших хвильових чисел і при  $\nu = 667,37 \text{ см}^{-1}$  оптична густина збільшується до  $D = 3,1 \%$ , а напівширина зменшується до  $b = 15,7 \text{ см}^{-1}$ .

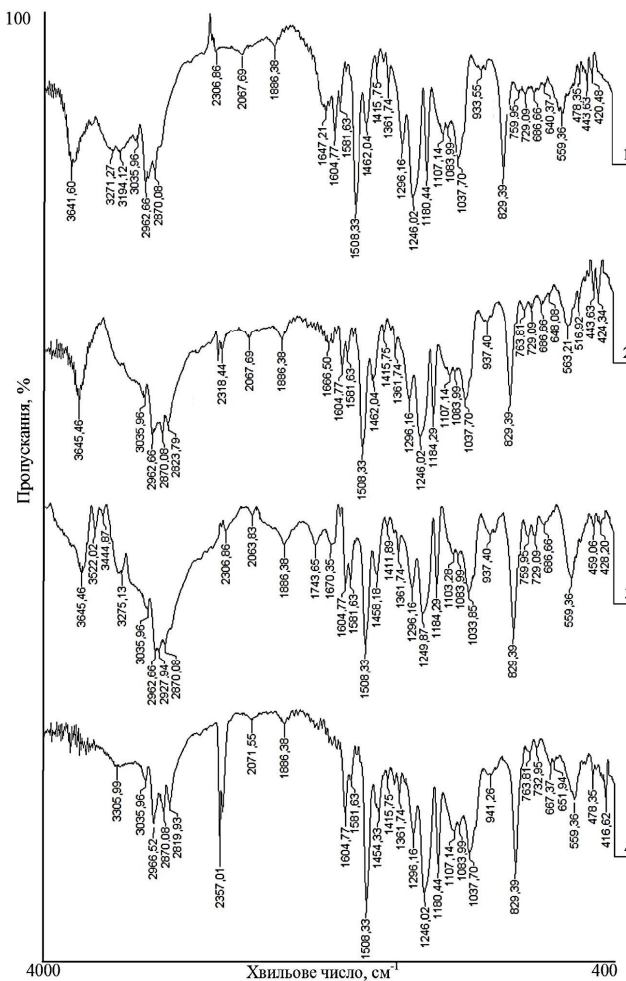


Рис. 1. ІЧ – спектри епоксидної матриці і нанокompозиту: 1 – матриця без УЗО; 2 – матриця після УЗО; 3 – нанокompозит без УЗО (з вмістом ННКС  $q = 0,05$  мас.ч.); 4 – нанокompозит після УЗО (з вмістом ННКС  $q = 0,05$  мас.ч.)

Смуга поглинання з частотою  $\nu = 729,09 \text{ см}^{-1}$  має оптичну густину  $D = 6,1 \%$  і напівширину  $b = 28,9 \text{ см}^{-1}$ , проте у НКМ після УЗО відбувається зміщення максимуму оптичної густини на  $\Delta\nu = 3,86 \text{ см}^{-1}$  у бік більших хвильових чисел і при  $\nu = 732,95 \text{ см}^{-1}$  оптична густина зменшується до  $D = 2,2 \%$ , а напівширина – до  $b = 18,9 \text{ см}^{-1}$  відповідно. Дані числові максимуми піків свідчать про маятникові коливання -СН- та -NH- груп, а також про наявність первинної аміногрупи -NH<sub>2</sub> та метиленової -CH<sub>2</sub>- групи. Зменшення їх оптичної густини і напівширини свідчить про значну конверсію даних груп і радикалів в результаті модифікації ультразвуком і наступного зшивання композиції. Смуга поглинання при хвильовому числі  $\nu = 759,95 \text{ см}^{-1}$  має оптичну густину  $D = 6,0 \%$  і напівширину  $b = 30,2 \text{ см}^{-1}$ , проте у модифікованому НКМ відбувається зміщення її максимуму на  $\Delta\nu = 3,86 \text{ см}^{-1}$  у бік більших хвильових чисел і при  $\nu = 763,81 \text{ см}^{-1}$  оптична густина зменшується до  $D = 2,4 \%$ , а напівширина до  $b = 21,3 \text{ см}^{-1}$ . Враховуючи те, що дана смуга характеризує наявність маятникових коливань -СН- та -NH-груп, метиленової -CH<sub>2</sub>-групи та первинної аміногрупи -NH<sub>2</sub>, можна стверджувати про їх зменшення і додаткове зшивання внаслідок УЗО композиції.

Смуга поглинання при хвильових числах  $\nu = 937,40$  і  $\nu = 941,26 \text{ см}^{-1}$  свідчить про валентні коливання епоксидних, -С-С-, -С-N- та -С-О-груп. При цьому смуга при  $\nu = 937,40 \text{ см}^{-1}$  має оптичну густину  $D = 6,1 \%$  і напівширину  $b = 43,2 \text{ см}^{-1}$ , проте у НКМ після УЗО відбувається зміщення максимуму оптичної густини на  $\Delta\nu = 3,86 \text{ см}^{-1}$  у бік більших хвильових чисел і при  $\nu = 941,26 \text{ см}^{-1}$  її оптична густина зменшується до  $D = 1,2 \%$ , а напівширина – до  $b = 34,6 \text{ см}^{-1}$  відповідно. Смуга поглинання при хвильовому числі  $\nu = 1033,85 \text{ см}^{-1}$  має оптичну густину  $D = 9,9 \%$  і напівширину  $b = 31,5 \text{ см}^{-1}$ , проте у НКМ після УЗО відбувається зміщення її максимуму на  $\Delta\nu = 19,29 \text{ см}^{-1}$  у бік більших хвильових чисел і при  $\nu = 1037,70 \text{ см}^{-1}$  оптична густина зменшується до  $D = 9,5 \%$ , а напівширина залишається незмінною. Наявність даної смуги середньої інтенсивності дозволяє констатувати про наявність валентних коливань -С-О- і -С-N- груп, а також третинної -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N-аміногрупи у НКМ.

Смуга поглинання при хвильовому числі  $\nu = 1103,28 \text{ см}^{-1}$  для вихідного зразка з НКМ має оптичну густину  $D = 1,2 \%$  і напівширину  $b = 7,4 \text{ см}^{-1}$ . Вона відповідає за валентні коливання -С-О-, С-С-, -С-N- груп, а також первинних -CH<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>- і вторинних -CH<sub>2</sub>-NH-CH<sub>2</sub>- амінів. У зразках НКМ після УЗО відбувається зміщення її максимуму на  $\Delta\nu = 3,86 \text{ см}^{-1}$  у бік більших хвильових чисел і при  $\nu = 1107,14 \text{ см}^{-1}$  оптична густина смуги поглинання збільшується до  $D = 3,1 \%$ , а напівширина збільшується до  $b = 28,4 \text{ см}^{-1}$ .

Смуга поглинання при хвильовому числі  $\nu = 1184,29 \text{ см}^{-1}$  має оптичну густину  $D = 14,6 \%$  і напівширину  $b = 9,9 \text{ см}^{-1}$ . Проте у спектрах НКМ після УЗО відбувається зміщення її максимуму на  $\Delta\nu = 3,85 \text{ см}^{-1}$  у бік менших хвильових чисел і при  $\nu = 1180,44 \text{ см}^{-1}$  оптична густина смуги залишається незмінною, а напівширина збільшується до  $b = 10,9 \text{ см}^{-1}$ . Отримані результати вказують про присутність валентних коливань груп -С-О-, -С-С-, -С-N- та первинної -СН-NH<sub>2</sub>-, вторинної -СН-NH-СН- і третинної -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N- аміногруп. Причому кількість аміногруп після УЗО зростає, свідченням чого є збільшення напівширини смуги поглинання і її зміщення по осі частоти. Це дозволяє додатково констатувати про вплив УЗО композиції на збільшення густини просторової сітки модифікованого полімеру після його зшивання.

Смуга поглинання при хвильовому числі  $\nu = 1249,87 \text{ см}^{-1}$  має оптичну густину  $D = 14,4 \%$  і напівширину  $b = 42,1 \text{ см}^{-1}$ , проте у НКМ після УЗО відбувається зміщення її максимуму на  $\Delta\nu = 3,85 \text{ см}^{-1}$  у бік менших хвильових чисел і при  $\nu = 1246,02 \text{ см}^{-1}$  оптична густина смуги збільшується до  $D = 18,4 \%$ , а напівширина – до  $b = 47,1 \text{ см}^{-1}$ . Дана смуга поглинання вказує на деформаційні коливання -ОН- груп, валентні коливання груп -С-О-, -С-N, наявність епоксидних груп та вторинних -NH-R і третинних -N-R<sub>2</sub> аміногруп. Смуга поглинання при хвильовому числі  $\nu = 1411,89 \text{ см}^{-1}$  свідчить про деформаційні коливання -СН- і -ОН- груп, має оптичну густину  $D = 3,1 \%$  та напівширину  $b = 12,7 \text{ см}^{-1}$ , проте у зразках після УЗО відбувається зміщення її максимуму на  $\Delta\nu = 3,86 \text{ см}^{-1}$  у бік більших хвильових чисел і при  $\nu = 1415,75 \text{ см}^{-1}$  оптична густина смуги зменшується до  $D = 2,2 \%$ , а напівширина – до  $b = 10,7 \text{ см}^{-1}$ . Смуга поглинання при хвильовому числі  $\nu = 1458,18 \text{ см}^{-1}$  має оптичну густину  $D = 6,8 \%$  і напівширину  $b = 25,1 \text{ см}^{-1}$ . У НКМ після УЗО відбувається зміщення максимуму смуги на  $\Delta\nu = 3,85 \text{ см}^{-1}$  у бік менших хвильових чисел і при  $\nu = 1454,33 \text{ см}^{-1}$  її оптична густина незмінна, а напівширина збільшується до  $b = 27,2 \text{ см}^{-1}$ . Дана смуга поглинання вказує на деформаційні коливання -СН-груп, а також метиленової -CH<sub>2</sub>- і метильної -CH<sub>3</sub>-С- груп.

Відомо, що взаємодія між сусідніми ланцюгами забезпечує «розщеплення» смуг поглинання [6]. Даний фактор на ІЧ-спектрах спостерігали для різних смуг поглинання при частотах



$\nu = 2870,08; 2927,94; 2962,66 \text{ см}^{-1}$ , характерних для вихідних НКМ, і при частотах  $\nu = 2819,93; 2870,08; 2966,52 \text{ см}^{-1}$ , характерних для НКМ після УЗО. При цьому кількість піків і їхня інтенсивність у розщепленій смузі може свідчити про кількість макроланцюгів у одиниці об'єму матеріалу. Смуга поглинання при хвильовому числі  $\nu = 2063,83 \text{ см}^{-1}$  має оптичну густину  $D = 1,3 \%$  і напівширину  $b = 9,9 \text{ см}^{-1}$ , проте при опроміненні зразків після УЗО спостерігали зміщення її максимуму на  $\Delta\nu = 11,7 \text{ см}^{-1}$  у бік більших хвильових чисел. При  $\nu = 2075,53 \text{ см}^{-1}$  оптична густина цієї смуги є незмінною, а напівширина збільшується до  $b = 63,2 \text{ см}^{-1}$ . Отже, можна припустити, що зміщення смуг поглинання (навіть незначного) у модифікованих УЗО зразках, порівняно з вихідним матеріалом, відбувається внаслідок зміни геометрії молекули як полімера у об'ємі, так і ланцюга макромолекул у зовнішніх поверхневих шарах навколо нанонаповнювача. Неможна не відмітити також збільшення інтенсивності смуги поглинання на ІЧ-спектрі зразків після УЗО при частоті  $\nu = 2357,01 \text{ см}^{-1}$ , яке пояснюється збільшенням потрійних зв'язків  $-\text{C}\equiv\text{N}-$  груп, про що свідчить збільшення оптичної густини  $D$  і напівширини  $b$  смуги.

Особливу увагу необхідно звернути на смуги поглинання у області частот  $\nu = 2870,08 \dots 3645,46 \text{ см}^{-1}$ . Їхнє зміщення, а також збільшення характеристик (оптичної густини  $D$  та напівширини  $b$ ) у зразках після УЗО свідчить про активацію перебігу фізико-хімічних процесів зшивання матриці в результаті попередньої зовнішньої модифікації. Відомо, що процес формування епоксидних КМ супроводжується руйнуванням і водночас активацією епоксидних, зростанням кількості гідроксильних, а також утворенням у вихідному олігомері незначної кількості карбонільних груп [7]. При подальшому зшиванні це приводить до збільшення густини сітки полімеру. Очевидно, цим пояснюється відсутність смуг поглинання на ІЧ-спектрах зразків після УЗО даних смуг поглинання при частотах  $\nu = 1670,35; 1743,65; 3275,13; 3444,87; 3522,02; 3645,46 \text{ см}^{-1}$ .

Тобто, з наведених спектрів композитів встановлено покращену взаємодію нанонаповнювача з олігомером ЕД-20 після УЗО композиції, внаслідок перебігу кавітаційних процесів, які зумовлюють як активацію, так і наступну взаємодію макромолекул з активними центрами на поверхні часток з утворенням хімічних зв'язків. Можна припустити, що взаємодія зв'язувача з активними центрами нанонаповнювача відбувається за рахунок активних груп  $-\text{HN}-$ , які виявлено як у наповнювачі ННСК, так і у тверднику ПЕПА, а також груп  $-\text{SH}-$  і  $-\text{OH}-$ , які виявлено у вище зазначених складових КМ. Не менш важливим фактором є руйнування подвійних зв'язків  $-\text{C}=\text{C}-$ ,  $-\text{C}=\text{N}-$  та  $-\text{C}=\text{O}-$  груп в області частот  $\nu = 1670,35 \dots 1743,65 \text{ см}^{-1}$  після УЗО. Це надалі забезпечує збільшення ступеня зшивання НКМ. Крім того, відсутність або менша кількість  $-\text{C}-\text{H}-$  і водневих  $-\text{OH}-$  груп на спектрах НКМ після УЗО в області частот  $\nu = 3275,13; 3444,87; 3522,02; 3645,46 \text{ см}^{-1}$  свідчить про збільшений вміст гель-фракції у модифікованому матеріалі, а, отже, і покращені його фізико-механічні і теплофізичні властивості.

З метою підтвердження наведених вище результатів експериментальних випробувань і теоретичних положень на наступному етапі досліджували вихідні і модифіковані УЗО матеріали методом ЕПР-спектроскопії. Відомо [8, 9], що розташування лінії на спектрі ЕПР характеризується величиною  $g$  – фактора. Для вільного електрона  $g = 2$ . З урахуванням поправки, зумовленої впливом флуктуації електрон-позитронного вакууму, ця величина складає  $g = 2,00232$ . У багатьох важливих випадках (органічні вільні радикали, парамагнітні дефекти кристалічних решіток та ін.) величини  $g$  – факторів відрізняються від чисто спінового значення не більше, ніж до другого знаку після коми. Причому, це не завжди так. Парамагнітні частки, досліджувані методом ЕПР, як правило, не є вільними атомами. Вплив анізотропних електричних полів, оточуючих атомів та інші ефекти часто призводять до суттєвих відхилень  $g$  – фактора від чисто спінового значення і його анізотропії (залежність  $g$  – фактора від орієнтації зразка у зовнішньому магнітному полі). Значні відхилення  $g$  – фактора від суто спінових значень ( $g = 2,00232$ ) спостерігаються при наявності досить сильної спин-орбітальної взаємодії або локалізації електрона поблизу важкого атома.

Виходячи з цього, попередньо визначали  $g$  – фактор для досліджуваних НКМ за наступною формулою:

$$g = \frac{h \cdot \nu}{\beta \cdot H_r},$$

де

$g$  – безрозмірний множник або фактор спектроскопічного розщеплення ( $g$  – фактор), який визначає характер резонуючої частки;  $h$  – стала Планка ( $h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ Дж}\cdot\text{с}$ );  $\nu$  – резонансна

частота ( $\nu = 9430,949$  МГц);  $\beta$  – магнетрон Бора ( $\beta = 9,274096^{-24}$  А·м<sup>2</sup>);  $H_r$  – значення магнітного поля, при якому виконується умова резонансу ( $H_r = 1,8$  мТл  $\approx 3330$  Гс). Дані характеристики відображено на панелі спектрометра перед початком дослідження (рис. 3).

Звідси, знаходимо  $g$  – фактор для НКМ :

$$g = \frac{(6,626196 \cdot 10^{-34}) \cdot (9,430 \cdot 10^9)}{9,274096^{-24} \cdot 3330} = 2,0232$$

Надалі досліджували кількість парамагнітних центрів, ширину та інтенсивність лінії спектрів у наповнювачі ННСК, необроблених та модифікованих УЗО епоксидній матриці і НКМ, що містить 0,05 мас.ч. наночасток. Результати дослідження наведено у табл. 2.

Таблиця 2. Характеристики ЕПР-спектрів епоксидної матриці і НКМ

Зразок	Ширина лінії	Інтенсивність лінії	Концентрація парамагнітних центрів
ННСК	3,32	10810	$2,41 \times 10^{23}$
Матриця	9,16	2809	$1,64 \times 10^{21}$
Матриця після УЗО	9,84	2331	$1,22 \times 10^{21}$
НКМ	7,32	2765	$2,02 \times 10^{21}$
НКМ після УЗО	9,69	3574	$1,83 \times 10^{21}$

В спектропії ЕПР, як і в інших видах спектроскопії, важливими факторами є інтенсивність лінії та її ширина, а також концентрація парамагнітних центрів. Інтенсивність поглинання у спектрах ЕПР пропорційна парамагнітним часткам. Встановлено, що з усіх досліджуваних зразків найбільшою інтенсивністю лінії характеризується нанонаповнювач ННСК – 10810 (табл. 2), що вказує про наявність великої концентрації парамагнітних центрів – вільних радикалів. Тобто, можна припустити, що даний наповнювач має властивість до покращеної взаємодії зі зв'язувачем за рахунок великої кількості вільних радикалів, які, як відомо, мають один неспарений електрон, здатний приєднати електрон сегментів чи груп ланцюга макромолекули епоксидного олігомера.

Якщо проаналізувати спектри вихідних і модифікованих матриць та НКМ (табл. 2), можна стверджувати, що інтенсивність ліній після УЗО матриці значно знижується. Даний факт пояснюється меншою кількістю вільних радикалів. Вважали, що це і приводить до покращення фізико-механічних і теплофізичних властивостей модифікованих епоксикомпозитів.

Відомо [8, 9], що взаємодія між атомами вкорочує час життя спіну, внаслідок чого ширина спектральних ліній значно перевершує природну ширину. Основними типами взаємодії, які аналізуються спектром ЕПР є спін-решіткова (повздожня) і спін-спінова (поперечна). Спін-решітковою є взаємодія між орієнтованими магнітним полем парамагнітними частками і кристалічною решіткою (для рідких і газоподібних речовин – взаємодія парамагнітної частки з оточуючими її частками). Ця взаємодія призводить до перетворення енергії парамагнітної частки, яку вона отримує від зовнішнього магнітного поля, в енергію теплового руху навколишніх атомів або молекул. Спін-спінова взаємодія – взаємодія парамагнітних часток між собою, яка визначає перерозподіл енергії всередині «спінової системи», тобто всередині сукупності магнітних атомів. У теорії магнітного резонансу прийнято характеризувати взаємодію спінів з решіткою так званим часом спін-решіткової релаксації  $T_1$ , а взаємодію між спінами – часом спін-спінової релаксації  $T_2$ . Ширина лінії ЕПР обернено-пропорційна цим параметрам. Водночас часи релаксації  $T_1$  і  $T_2$  залежать від природи парамагнітних центрів, їх оточення та молекулярної рухливості. Отже, значна спін-спінова та спін-решіткова взаємодія зумовлює створення широкої лінії спектру. Виходячи з цього можна стверджувати, що збільшення ширини лінії спектру при аналізі модифікованих зразків, порівняно з вихідними, свідчить про поліпшення як спін-спінової, так і спін-решіткової взаємодії. Це, у свою чергу, дозволяє констатувати про підвищення когезійної міцності композитів після попередньої їх модифікації ультразвуком.

Крім того, при порівнянні спектрів вихідної і модифікованої епоксидних матриць встановлено, що концентрація парамагнітних центрів матриці до УЗО становить  $1,64 \times 10^{21}$ , проте в матриці після УЗО їх кількість значно зменшується і досягає  $1,22 \times 10^{21}$ . Відомо [10], що під час зшивання епоксидного зв'язувача внаслідок розкриття епоксидних груп утворюються вільні радикали – парамагнітні центри, які надалі приймають активну участь у зшиванні. Крім того, їх

кількість збільшується, як було підтверджено вище методом ІЧ-спектроскопії, не лише за рахунок розкриття епоксидних груп, але й за рахунок утворення інших видів радикалів під час обробки олігомеру ультразвуком. Надалі при зшиванні такі радикали активніше взаємодіють між собою та з іншими сегментами чи групами зв'язувача, порівняно з вихідними ланцюгами макромолекул, що приводить до кращого зшивання матриці. В результаті кількість парамагнітних центрів обробленої ультразвуком матриці є меншою, порівняно з вихідною, позаяк вміст гель-фракції у ній є вищим і міжмолекулярна маса, відповідно, нижчою. Наведені положення також підтверджено дослідженням фізико-механічних та теплофізичних властивостей обох матриць.

Крім того, даний механізм зшивання додатково підтверджується аналізом кількості парамагнітних центрів вихідного і модифікованого композитів з частками ННСК. Встановлено, що концентрація парамагнітних центрів у вихідному НКМ становить  $2,02 \times 10^{21}$ , проте у НКМ після УЗО їх вміст зменшується до  $1,83 \times 10^{21}$ . Слід зазначити, що у композитах, порівняно з матрицями, кількість парамагнітних центрів є вищою. Це пояснюється присутністю у них часток ННСК, які, як було показано вище, мають значну кількість активних центрів на поверхні ( $2,40 \times 10^{23}$ ). Їх введення у зв'язувач і подальше зшивання композиції приводить до значного зменшення концентрації центрів у НКМ, що свідчить про активну взаємодію поверхневих центрів наповнювача з макромолекулами епоксидного олігомеру. Крім того, після УЗО кількість центрів у НКМ зменшується. Це свідчить про підвищення ступеня зшивання модифікованих композитів внаслідок утворення в результаті УЗО вільних радикалів і їх інтенсивнішої, порівняно з макромолекулами, взаємодії з активними центрами на поверхні наночасток. Тобто, можна припустити, що просторова сітка, яка утворена фізичними і хімічними зв'язками є більш зшитою при введенні наповнювача в епоксидний зв'язувач. Отже, після УЗО композиції формується НКМ з частками ННСК, який відзначається сітковою структурою полімеру з максимальним ступенем зшивання. Це, у свою чергу, забезпечує суттєве підвищення показників його фізико-механічних та теплофізичних властивостей.

На завершальному етапі методом оптичної мікроскопії досліджували морфологію зламу необроблених та модифікованих епоксидних матриць і НКМ. Дослідженню підлягала безпосередньо поверхня зразка, яку не піддавали механічній обробці. Порівнюючи фрактограми зламу вихідної і модифікованої матриць можна припустити, що УЗО суттєво впливає на формування структури матеріалу. Аналіз світлин при незначному збільшенні ( $\times 100$ ,  $\times 200$ ) дозволяє констатувати про наявність пологих ліній сколювання, які формують рельєф поверхні із в'язким характером руйнування. Однак, аналіз фрактограм при збільшенні  $\times 400$  дозволяє стверджувати про формування значного напруженого стану при зшиванні епоксидних матриць. Зокрема показано, що поверхня зразка вихідної матриці характеризується присутністю кратерів блочної і пелюсткової структури, розділених широкими лініями сколу. Причому такі об'єкти, різні за формою і площею, розміщені у різних площинах. Складна топологія поверхні таких зразків опосередковано свідчить про суттєву крихкість вихідної матриці, яка відзначається підвищеними залишковими напруженнями, що зумовлює її швидке старіння під час подальшої експлуатації.

Навпаки, аналіз поверхні зразків модифікованої епоксидної матриці свідчить про формування більш в'язкої структури матеріалу. Поверхня зламу відзначається рельєфними лініями і глобулярною структурою, однак, на ній відсутні різкі переходи з лініями сколювання. Можна опосередковано стверджувати, що такий матеріал, хоч і відзначається значними показниками залишкових напружень, але його когезійні характеристики можуть бути достатньо високими при експлуатації матеріалу упродовж довгого проміжку часу.

Аналіз фрактограми НКМ без УЗО дозволяє констатувати про формування поверхні, яка має лінійний, майже прямий характер зламу. Також помітні темні фрагменти, які свідчать про неповну взаємодію часток наноаповнювача із олігомером ЕД-20. Це, у першу чергу, зумовлено недостатнім змочуванням поверхні наночасток зв'язувачем, а також їхнім хаотичним розподіленням у об'ємі. В результаті структура поверхні зразків характеризується незначною кількістю дефектів, повітряними включеннями і кратерами невеликого об'єму, що призводить до зниження когезійних, а, отже, й фізико-механічних та теплофізичних властивостей композиту.

При дослідженні мікроструктури модифікованих УЗО НКМ встановлено, що після руйнування зразків формується полога, хоча й дещо рифлена, поверхня, у якій відсутні темні включення і кратери. Це пояснюється тим, що завдяки кавітаційним процесам у композиції під час УЗО наночастки інтенсивно змочуються і рівномірно розподіляються у зв'язувачі. Це сприяє їх активній фізичній взаємодії з макромолекулами вже на початковій стадії формування НКМ, а наступна хімічна взаємодія зумовлює формування композиту з поліпшеними властивостями.

Наведені положення підтверджено результатами досліджень методами ІЧ- та ЕПР-спектроскопії, описаними вище.

**Висновки.** На основі проведених досліджень можна констатувати наступне.

1. Методом ІЧ-спектрального аналізу досліджено природу хімічних зв'язків, які виникають при структуроутворенні епоксидної матриці і композитного матеріалу, що містить частки нанодисперсного наповнювача. Встановлено механізм міжмолекулярної взаємодії нанодисперсного наповнювача з епоксидним олігомером ЕД-20, про що свідчить зміщення смуг поглинання, зменшення їх оптичної густини та напівширини у діапазоні хвильових чисел  $\nu = 1670,35 \dots 1743,65 \text{ см}^{-1}$  (розщеплення і наступне зшивання подвійних зв'язків  $-\text{C}=\text{C}-$ ,  $-\text{C}=\text{N}-$ ,  $-\text{C}=\text{O}-$ ) та у діапазоні хвильових чисел  $\nu = 3275,13; 3444,87; 3522,02; 3645,46 \text{ см}^{-1}$  (зшивання  $-\text{C}-\text{H}-$  і водневих ОН-груп з утворенням нових зв'язків). В результаті формуються композити з підвищеними показниками фізико-механічних і теплофізичних властивостей.

2. Методом ЕПР-спектрального аналізу досліджено природу вільних радикалів, які наявні у нанонаповнювачі і утворюються в матриці та композиті після ультразвукової обробки. Встановлено, що величина  $g$  – фактора, кількість парамагнітних центрів, ширина та інтенсивність лінії на спектрі свідчать про когезійні властивості композитів. Виявлено значну концентрацію парамагнітних центрів  $2,41 \times 10^{23}$  та інтенсивність лінії – 10810 на спектрі нанонаповнювача, що свідчить про його активність до взаємодії з компонентами зв'язувача. Встановлено, що після обробки ультразвуком зв'язувача концентрація парамагнітних центрів у матриці зменшується з  $1,64 \times 10^{21}$  до  $1,22 \times 10^{21}$ , а у композиті з наночастками – з  $2,02 \times 10^{21}$  до  $1,83 \times 10^{21}$ . Отримані дані свідчать про доцільність і необхідність проведення обробки композицій з наночастками для отримання матеріалу з рівномірно розподіленою структурою та поліпшеними властивостями.

3. Методом оптичної мікроскопії досліджено поверхню зламу вихідних і модифікованих ультразвуком епоксидних матриць і нанокompозитів. Доведено, що у модифікованих ультразвуком матеріалах, порівняно з необробленими, формується полога, хоча й дещо рифлена, поверхня, у якій відсутні темні включення і кратери. Це пояснюється тим, що завдяки кавітаційним процесам у композиції під час УЗО наночастки інтенсивно змочуються і рівномірно розподіляються у зв'язувачі. Це сприяє їх активній фізичній взаємодії з макромолекулами вже на початковій стадії формування композитів, а наступна хімічна взаємодія зумовлює формування матеріалу з поліпшеними властивостями.

1. Пономарев А.Н. Технологии микромодификации полимерных и неорганических композиционных материалов с использованием наномодификаторов фуллероидного типа // Труды международной конференции ТПКММ.- Москва. – 2003. – С. 508-518.
2. Букетов А.В., Стухляк П.Д., Чихіра І.В. Властивості модифікованих ультразвуком епоксипластів. – Тернопіль: Крок, 2011. – 201 с.
3. Трофимов Н.Н., Пугачев С.И. Применение ультразвука в технологии создания адгезионных соединений. – Л.: ЛДНТП, 1979. – 20 с.
4. Москалев Е.В., Вишневская Л.П., Тризно М.С. Опыт ультразвукового склеивания при использовании эпоксидных адгезивов. – Л.: ЛДНТП, 1983. – 16 с.
5. Советская энциклопедия в пяти томах / Под ред. Н.С.Зефирова.-М.: Большая российская энциклопедия, 1988. - Т.5. – 783 с.
6. Рабек Я.Р. Экспериментальные методы в химии полимеров: пер. с англ. под ред. В.В. Коршака. – М.: Мир, 1983. – Ч.1. – 384 с.
7. Вербицкая Н.А. Влияние комплексных соединений рения (R), молибдена (V) с макроциклическими лигандами на процессы структурообразования эпоксиполиуретанового связующего // Пластические массы. – 2001. – № 7. – С.10-14.
8. Абрагам А., Блини Б. Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов. – М.: Мир, 1972. – 312 с.
9. Вертц Дж., Болтон Дж. Теория и практическое применение метода ЭПР. – М.: Мир, 1975. – 424 с.
10. Стухляк П.Д., Митник М.М., Кашуба Ю.В. Вплив фізико-хімічної взаємодії між компонентами системи епоксикompозиту на його теплопровідність // Вісник ДДТУ. – 2001. – Т.3, Ч.4. – С. 136-151.

Стаття надійшла до редакції 24.09.2013.