

УДК 667.64:678.026

**І. Добротвор, канд. фіз.-мат. наук; К. Мороз;
А. Букетов, докт. техн. наук; П. Стухляк, докт. техн. наук**

Тернопільський державний технічний університет імені Івана Пулюя

ЕПОКСИКОМПОЗИТНІ МАТЕРІАЛИ ДЛЯ ПОКРИТТІВ: ІЧ-СПЕКТРАЛЬНИЙ ТА ОПТИЧНИЙ АНАЛІЗ СТРУКТУРИ, ДОСЛІДЖЕННЯ ВМІСТУ ГЕЛЬ-ФРАКЦІЇ У КОМПОЗИТАХ

Методом структурного аналізу та ІЧ-спектроскопії, а також за результатами дослідження вмісту гелі-фракції у композитах встановлено механізм міжфазової взаємодії при структуроутворенні матеріалів, наповнених дисперсними частками різної фізичної природи. Показано, що рівень міжфазової взаємодії визначається активністю сегментів і груп макроланцюгів епоксидного олігомера та кількістю активних центрів на поверхні часток наповнювача. Обґрунтовано, що процес телеутворення матриці, а отже, і властивості композитів, визначаються вибором хімічної природи часток і їх вмістом у зв'язувачі.

Ключові слова: епоксидна матриця, композит, покриття, корозійна тривкість.

A. Buketov, P. Stuhlyak, I. Dobrotvor, K. Moroz

EPOXYCOMPOSITE MATERIALS FOR PROTECTION SHEETS: IR-SPECTRAL AND OPTICAL ANALYSIS OF MATERIAL'S STRUCTURE, RESEARCH OF GEL MAINTENANCE IN COMPOSITES

Using the methods of structural analysis and IR-spectroscopy, and results of research of gel maintenance in composites, the mechanism of interphase co-operation in materials, filled with the disperse fillers of different physical nature is set. It is shown that the degree of interphase co-operation is determined by activity of segments and lateral groups of chains of epoxy matrix and amount of active centers on the disperse fillers surface. It is explained, that formation degree of gel in the matrix, and, consequently, the properties of composites, determined by the chemical nature of mineral particles and their maintenance in the matrix.

Key words: epoxy matrix, composite, coating, corrosive resistance.

Вступ. Епоксидні олігомери широко використовують у вигляді зв'язувачів для формування композитних матеріалів (КМ) з підвищеними експлуатаційними характеристиками. Поліпшення у комплексі основних фізико-механічних (адгезійна і когезійна міцність, руйнівне напруження і модуль пружності, ударна в'язкість, залишкові напруження, циклічна міцність) та теплофізичних (термічний коефіцієнт лінійного розширення, термо- і теплостійкість) властивостей і, як наслідок, корозійної тривкості та стійкості до спрацювання КМ та захисних покриттів на їх основі досягають введенням у епоксидний зв'язувач мінеральних дисперсних наповнювачів різної фізичної природи за оптимального вмісту. Відомо, що властивості матеріалів визначаються перебігом фізико-хімічних процесів на межі поділу фаз "епоксидний зв'язувач – дисперсний наповнювач" при структуроутворенні КМ, які, у свою чергу, залежать від фізичної природи і хімічної активності мінеральних часток [1]. Дослідження структуроутворення при формуванні епоксидних композитів дозволило встановити механізм перебігу фізичних і хімічних процесів у зовнішніх поверхневих шарах (ЗПШ) на межі поділу фаз [2]. Перебіг процесів формування просторово зшитих композитів суттєво залежить від дифузії компонентів зв'язувача в області ЗПШ при введенні дисперсних часток, що зумовлено [3]: адсорбцією зв'язувача на поверхні мінеральних часток; утворенням фізичних зв'язків (за рахунок утворення слабких водневих зв'язків (енергія формування у межах до 20-40кДж/моль), диполь-дипольної взаємодії, сил Ван-дер-Ваальса); утворенням йонних, металічних і ковалентних

хімічних зв'язків (енергія формування є більшою від 20-40кДж/моль). Доведено, що адсорбційні властивості наповнювача залежать від топології і питомої площі поверхні та хімічної активності мінеральних часток, а також від хімічної будови зв'язувача та його реологічних властивостей [4]. Залежно від адсорбційних властивостей поверхні формуються шари різної товщини. Хімічна взаємодія може відбуватись як між активними центрами на поверхні часток і макромолекулами, так і безпосередньо між активними боковими групами чи сегментами ланцюгів самих макромолекул. Така хімічна взаємодія відбувається, в основному, за рахунок утворення йонних або йонно-ковалентних зв'язків і сприяє утворенню у ЗПШ надмолекулярних структур глобул та фібрил [4].

Виходячи з наведеного вище важливим є дослідження адгезійної міцності на межі поділу фаз “епоксидний зв'язувач – дисперсний наповнювач”, яка визначається величиною і кількістю хімічних зв'язків на межі поділу фаз. Порівняльний аналіз вмісту гель-фракції у КМ, наповнених частками різної хімічної природи при однаковому вмісті у матриці, та результати ІЧ-спектроскопічних досліджень дозволять визначити механізм покращення когезійної міцності досліджуваних матеріалів.

Мета роботи – дослідити вплив на когезійні властивості структури композитів, що визначається утворенням зв'язків на межі поділу фаз при формуванні матеріалів, наповнених мінеральними частками різної фізичної природи.

Матеріали та методика дослідження. Об'єктом дослідження вибрано промисловий епоксидний олігомер марки ЕД-20 (ГОСТ 10587-84). Для зшивання епоксидних композицій використано твердник поліетиленполіамін ПЕПА (ТУ 6-05-241-202-78). Як наповнювачі для КМ використано ферит марки 1500НМ3, оксид алюмінію, карбід бору і карбід кремнію. Вибрані наповнювачі з розміром часток 60-65мкм характеризуються високою міцністю, твердістю і модулем пружності [5].

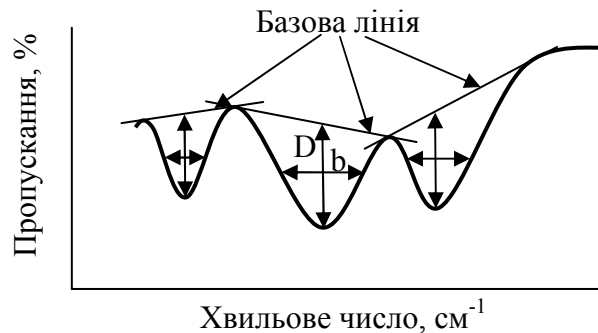
ІЧ-спектри знімали на спектрофотометрі марки “Spekord M80” в області частот 200-4000 см^{-1} двопробним методом у відбитому світлі. Розгортку спектра за хвильовими числами $\lambda^{-1} = \nu$ здійснювали на діаграмі у межах 225мм у діапазоні вибраних частот. Хвильові числа визначали за допомогою комп'ютерної програми Get Data. ІЧ-спектри знімали за двома методами. За першим методом досліджували поглинання інфрачервоних променів рідкими зразками, які знаходились між двома таблетками, спресованими з КВг. На початковому етапі формування зразків до епоксидного олігомера або твердника додавали вазелінове мастило у співвідношенні 1:1 і перемішували протягом часу $\tau = 5 \pm 0,2$ хв. Далі отриману суміш наносили між таблетками з КВг. За другою методикою аналізували ІЧ-спектри твердих зразків. Затверджували КМ з вмістом наповнювачів 20мас.ч. на 100мас.ч олігомера ЕД-20 за режимом, описаним у праці [4]. Композити подрібнювали у середовищі вазелінового масла, а на наступному етапі формували зразки у вигляді таблеток з розміром 26×5×2мм. Наважка досліджуваних КМ складала 1мг, а КВг – 300мг. Для оцінювання відносного вмісту у КМ функціональних груп застосували метод “внутрішнього стандарту”, тобто відношення інтенсивностей поглинання двох смуг, виражене у значеннях оптичної густини [6]. Як внутрішній стандарт використано смугу поглинання ОН-групи (3548 см^{-1}), яка характеризується сталими параметрами інтенсивності для усіх досліджуваних зразків. Кількісний аналіз ІЧ-спектрів проводили за законом Ламберта-Бера, враховуючи при цьому значення оптичної густини (D) і напівширини (b) смуг поглинання на ІЧ-спектрах КМ [7-10]. Для підвищення точності досліджень враховували поправки на часткове розсіювання інфрачервоного випромінювання та перекриття сусідніх піків поглинання. Будували базову лінію згідно [9, 10]. Далі оцінювали характеристики смуг поглинання, аналізуючи інтенсивність пропускання зразком інфрачервоних променів (рис. 1).

Рисунок 1 – Схема побудови базової лінії, визначення оптичної густини (D) і напівширини (b) смуг поглинання на ІЧ-спектрах КМ

Ступінь зшивання композитів визначали за вмістом у зразку гель-золь-фракції [11]. Структурні дослідження проводили на оптичному мікроскопі “МБС-9”, “МІМ-8” при збільшенні до 100 разів у відбитому світлі.

Обговорення результатів експерименту. На початковому етапі аналізували ІЧ-спектри вазелінового мастила рідких компонентів зв’язувача (епоксидний олігомер і твердник), а також затвердженої епоксидної матриці. Смуги поглинання за оптичною густиною розділили на три групи: $D \leq 10\%$ – смуги слабкої інтенсивності (сл.); $10\% < D < 30\%$ – смуги середньої інтенсивності (сер.); $D \geq 30\%$ – смуги сильної інтенсивності (с.). Результати ІЧ-спектрального аналізу зразків КМ наведено на рис. 2 і у табл. 1.

При аналізі ІЧ-спектрів мастила встановлено наявність трьох основних смуг поглинання, піки яких виявлено при частотах 2924 , 1462 і 1376см^{-1} . Смуга з сильною інтенсивністю ($D = 118,5\%$) при частоті 2924см^{-1} має плече $\nu = 2856\text{см}^{-1}$, що свідчить про накладання валентних коливань $-\text{C}-\text{H}_2-$ і $-\text{C}-\text{H}-$ груп. Смуга на ділянці 1462см^{-1} вказує на присутність деформаційних коливань $-\text{C}-\text{H}-$ груп, а смуга при частоті 1376см^{-1}



характеризує процес віялових коливань групи $-\text{C}-\text{H}_2-$ [11]. Характеристичні смуги поглинання вазеліновим мастилом ІЧ-променів враховували при аналізі ІЧ-спектрів КМ та їх інгредієнтів. При аналізі ІЧ-спектрів твердника ПЕПА виявлено смугу з інтенсивністю $D = 45,0\%$ при $\nu = 2996\text{см}^{-1}$ (валентні коливання $-\text{C}-\text{H}_2-$ груп), смуги поглинання при частотах $\nu = 3292$ і $\nu = 1306\text{см}^{-1}$ з сильною ($D = 57,0\%$) і середньою ($D = 14,5\%$) інтенсивністю, відповідають валентним коливанням $-\text{C}-\text{H}-$ групи. При частотах $\nu = 1596\text{см}^{-1}$ і $\nu = 1128\text{см}^{-1}$ виявлено смуги середньої інтенсивності з шириною піків $b = 4,30-4,45\text{см}^{-1}$ та з оптичною густиною $D = 25,5\%$ і $D = 29,5\%$ відповідно, які характерні для валентних коливань реакційно здатних $-\text{C}-\text{N}-$ груп. На ІЧ-спектрах твердника в області хвильових чисел $820-988\text{см}^{-1}$ формується складний спектр набору смуг поглинання, який виявляється у вигляді широкої смуги ($b = 6,30\text{см}^{-1}$) з середньою інтенсивністю ($D = 19,5\%$). Характеристична смуга поглинання відповідає маятниковим коливанням $\text{NH}-$ і $-\text{C}-\text{H}-$ груп та валентним коливанням $-\text{C}-\text{C}-$ і $-\text{C}-\text{N}-$ зв’язків [9].

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

олігомера -C-H₂-, -C-H-груп, метилового радикалу (-CH₃-C-) і -ОН-груп. Спостерігали валентні коливання -C-H₂-, -C-H-груп і метилового радикалу (-CH₃-C-) можна стверджувати за наявністю смуг при частотах $\nu = 2540\text{см}^{-1}$ і $\nu = 2812\text{см}^{-1}$. У ІЧ-спектрі накладаються смуги сильної інтенсивності при частотах $\nu = 1132\text{см}^{-1}$ і $\nu = 1190\text{см}^{-1}$, які характерні для валентних коливань C-O-, -C-C- зв'язків та коливань =C=C= бензольних кілець. Їх коливання (D = 98,0% і D = 81,50%) при хвильових числах 1520 і 1044 см^{-1} відповідно. Виявлено валентні коливання -C-C- і -C-O- зв'язків при частотах 916, 972, 1264, 1610 і 1680 см^{-1} , смуги із середньою інтенсивністю при $\nu = 1362$ і $\nu = 1384\text{см}^{-1}$ свідчать про валентні коливання метальної групи (-CH₃-C-) і -СН- групи.

Процес полімеризації епоксидних КМ супроводжується руйнуванням і водночас активацією епоксидних, зростанням кількості гідроксильних, а також утворенням у вихідному олігомері незначної кількості карбонільних груп [12]. Взаємодія між сусідніми ланцюгами забезпечує розщеплення смуг поглинання [13]. Кількість піків у такій смузі може досягати кількості макроланцюгів, що проходять через елементарну комірку, що пояснює появу на ІЧ-спектрі після зшивання епоксидного зв'язувача смуги при частоті $\nu = 554\text{см}^{-1}$, яка характерна для -СН₂- груп. Це вказує на часткове руйнування водневих зв'язків основного ланцюга макромолекул олігомера і формування аналогічних водневих зв'язків між макромолекулами. При цьому у матриці з'являється смуга поглинання середньої інтенсивності (D = 16,5%) при хвильовому числі 828 см^{-1} , що відноситься до маятникових коливань -NH-груп. Встановлено, що у цьому випадку відбувається руйнування епоксидних груп і конверсія активних радикалів з утворенням -NH-зв'язків. Після зшивання зв'язувача зникає смуга поглинання (для епоксидного олігомера) зі значною інтенсивністю (D = 81,5%) при $\nu = 1044\text{см}^{-1}$ (коливання бензольного кільця + (-C-O-)), а виникає смуга поглинання середньої інтенсивності (D = 5,0%) при $\nu = 1036\text{см}^{-1}$. Це свідчить про руйнування -СН- або -СН₂- зв'язків і формування нових -C-N- зв'язків.

Руйнування бензольних кілець спостерігали, оскільки їх коливання також виявлено при даній частоті. Цікавим є порівняльний аналіз смуги поглинання для епоксидного олігомера при $\nu = 1086\text{см}^{-1}$ (валентні коливання -СН-ОН- та -C-O-груп) і смуги для матриці при $\nu = 1080\text{см}^{-1}$ (валентні коливання -СН-ОН- та -C-N-груп). Встановлено, що коливання радикалу -СН-ОН- присутні в обох смугах, однак після тверднення матриці утворюється новий -C-N- зв'язок на відміну від -C-O-груп. Інтенсивність такої смуги поглинання зменшується у 5,2 рази, що свідчить про високий ступінь конверсії епоксидних груп.

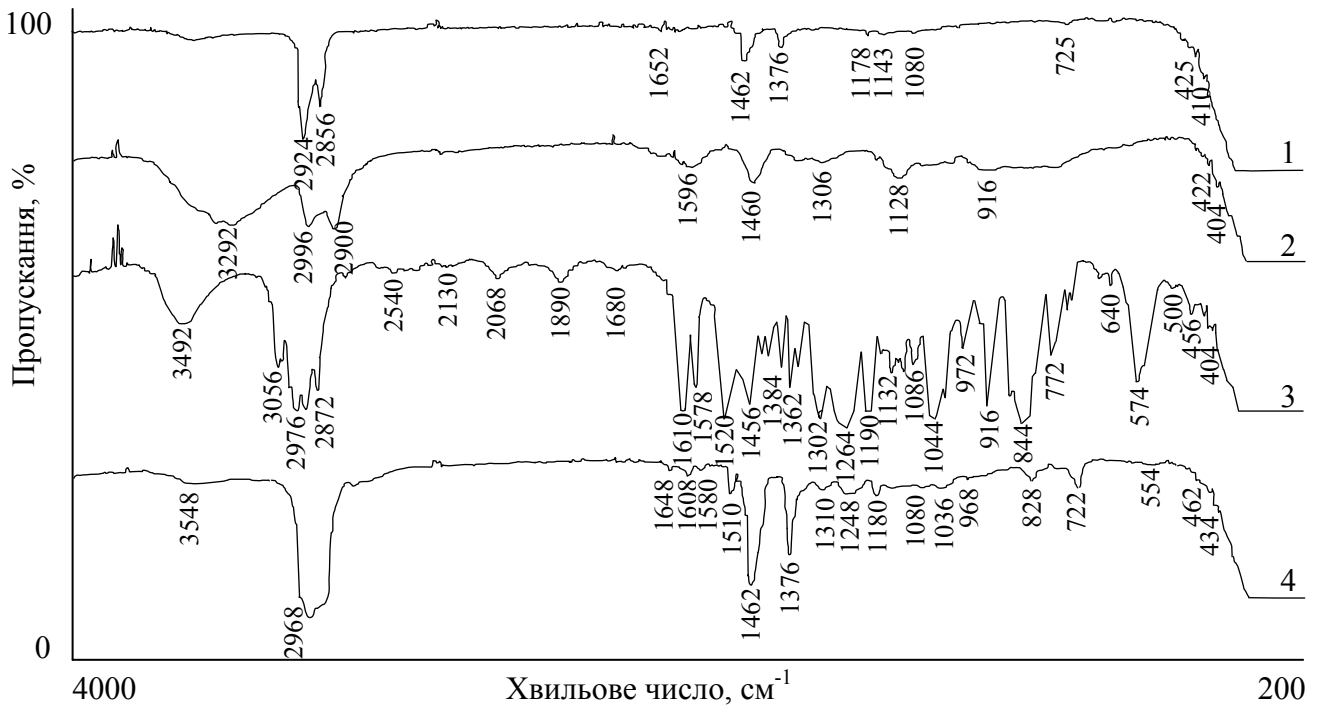


Рисунок 2 – ІЧ-спектри вазелінового мастила і компонентів епоксидної матриці: 1 – вазелінове мастило; 2 – твердник ПЕПА; 3 – епоксидний діановий олігомер; 4 – епоксидна матриця

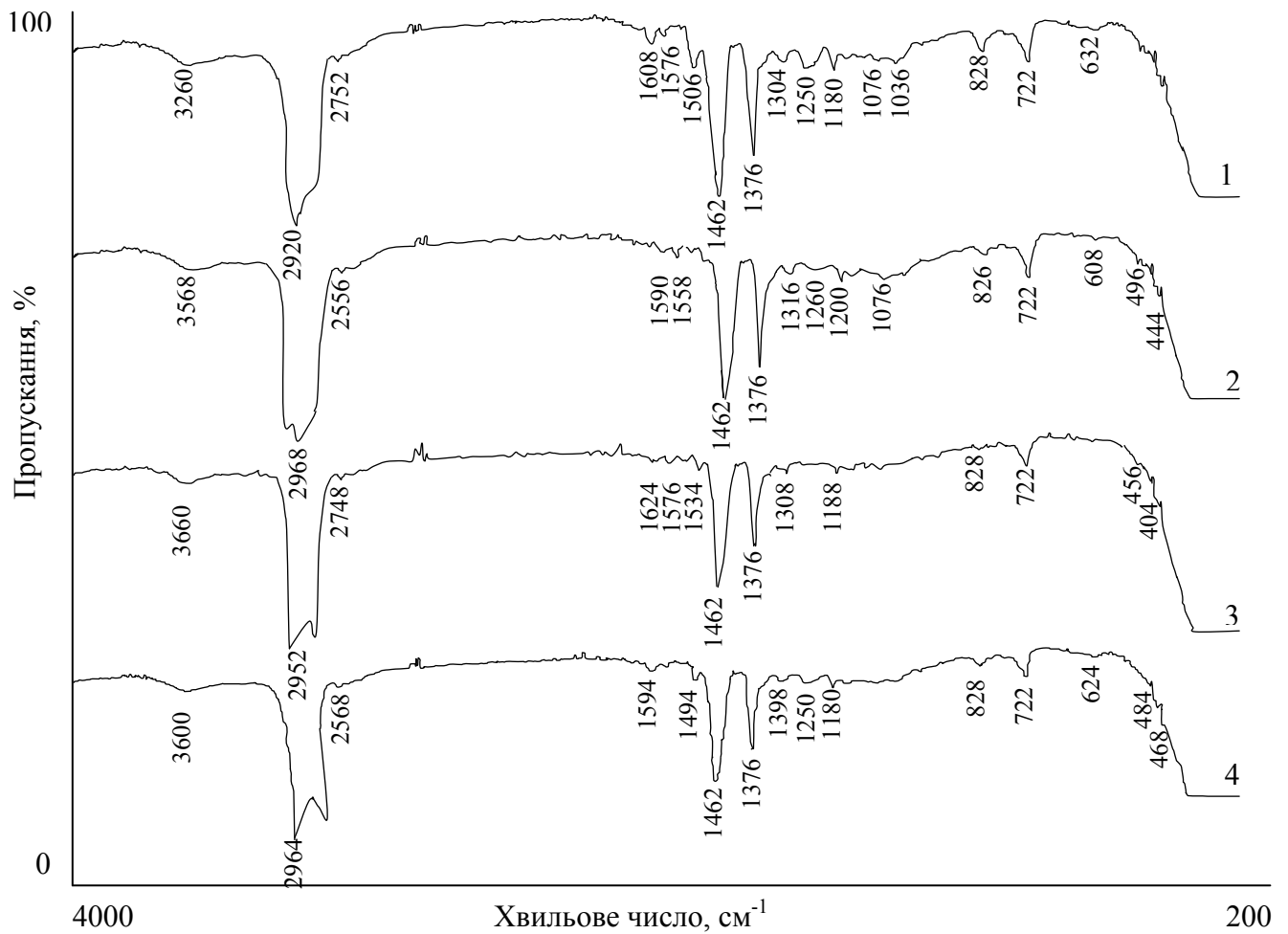


Рисунок 3 – ІЧ-спектри КМ, наповнених: 1 – оксид алюмінію; 2 – карбід кремнію; 3 – карбід бору; 4 – ферит

На ІЧ-спектрі епоксидного олігомера зустрічається смуга поглинання при хвильовому числі 1190см^{-1} ($D = 68,0\%$), яка відповідає валентним коливанням -С-О-, -С-С-груп і коливання зв'язків у бензолному кільці. При аналізі ІЧ-спектрів матриці її не виявлено, однак встановлено існування характеристичної смуги поглинання з оптичною середньою інтенсивністю ($D = 16,0\%$) при частоті $\nu = 1180\text{см}^{-1}$. При зшиванні руйнуються -С-О- і -С-С- зв'язки між основним макроланцюгом і боковими групами молекул, а також відбувається розкриття деяких бензолних кілець, внаслідок чого утворюються первинні (-СН- NH_2 -) і вторинні (-СН₂- NH -СН₂-) аміни. Після зшивання зв'язувача спостерігали смуги поглинання при $\nu = 1248\text{см}^{-1}$ (первинні аміни і -ОН-деформаційні коливання) та при $\nu = 1310\text{см}^{-1}$ (вторинні аміни і -ОН-деформаційні коливання). Водночас не спостерігали (порівняно з епоксидним олігомером) смуг поглинання при частотах $\nu = 1264\text{см}^{-1}$ (валентні коливання -СО- і епоксидної груп) та $\nu = 1302\text{см}^{-1}$ (валентні коливання -СН-груп), що підтверджує процеси розкриття кінцевих епоксидних груп з утворенням тривимірної сітки полімера. Для епоксидної матриці виявлено смуги сильної і середньої інтенсивності при частотах $\nu = 1376\text{см}^{-1}$ ($D = 86,0\%$) та $\nu = 1520\text{см}^{-1}$ ($D = 12,4\%$), які характеризують валентні коливання метильних груп (-СН₃-С-) і бензолних кілець відповідно. Отримані результати вказують на те, що у зшиванні епоксидного зв'язувача бере участь лише незначна частина метильних груп, а кількість розкритих бензолних циклів є невеликим. З цього можна зробити висновок, що підвищення ступеня зшивання епоксидної матриці можна досягнути, регулюючи дифузійні і релаксаційні процеси при її структуроутворенні зміною температурно-часових режимів тверднення КМ або введенням у епоксидний олігомер активних наповнювачів різної фізичної природи [1, 2, 4]. Від кількості активних центрів на поверхні дисперсних часток залежать адсорбційні властивості та інтенсивність дифузійних процесів на межі поділу фаз. При цьому змінюються умови утворення ЗПШ.

Далі методом ІЧ-спектроскопії досліджували механізм утворення хімічних зв'язків у КМ, наповнених науково підібраним комплексом наповнювачів. Аналіз ІЧ-спектрів КМ, наповнених частками оксиду алюмінію, вказує про наявність взаємодії з утворенням хімічних зв'язків між зв'язувачем та активними центрами на поверхні наповнювача. Введення у олігомер часток оксиду алюмінію (20мас.ч. на 100мас.ч. олігомера) зменшує інтенсивність смуги поглинання -СН₂-груп з $D/D_{3548} = 0,33$ (для епоксидної матриці) до $D/D_{3548} = 0,58$ та зміщення її максимуму на 78см^{-1} у бік більших хвильових чисел (рис. 3, табл. 2). Такі процеси спостерігали і при наповненні зв'язувача частками SiC і фериту. У присутності карбіду бору на ІЧ-спектрах КМ цієї смуги не було виявлено. Отримані результати можна пояснити тим, що введення у зв'язувач часток забезпечує додаткове зшивання матриці у ЗПШ навколо поверхні наповнювача. Збільшення на ІЧ-спектрах КМ ширини смуги поглинання -СН₂-груп з $b = 10,0\text{см}^{-1}$ (для матриці) до $b = 1,95\text{-}2,00\text{см}^{-1}$ свідчить про існування широкого спектру накладання смуг поглинання. У цьому випадку при введенні часток відбувається руйнування -СН-груп з утворенням додаткових -С-N-зв'язків, що свідчить про утворення зв'язків між групами олігомера і центрами на поверхні наповнювача виникненням нових асоціатів по NH-N зв'язках у ЗПШ [9, 13].

Виявлено суттєве зміщення смуги поглинання при $\nu = 2968\text{см}^{-1}$ у бік менших хвильових чисел на 48см^{-1} при введенні часток оксиду алюмінію. При цьому спостерігали зменшення абсолютного значення відношення з $D/D_{3548} = 10,83$ (для матриці) до $D/D_{3548} = 10,42$, а ширина піка відповідно збільшилась з $b = 3,50$ до $b = 3,70\text{см}^{-1}$. Це доводить, що у реакціях з активними центрами на поверхні часток Al_2O_3 беруть участь -С-N-групи, групи метилового радикалу (-СН₃-С-) і ОН-групи. Спостерігали зміщення смуги при хвильовому числі $\nu = 3548\text{см}^{-1}$ на 12см^{-1} у бік височастотної області і зменшення її ширини з $b = 4,00$ до $b = 3,35\text{см}^{-1}$. Процес взаємодії олігомера з активними центрами на поверхні оксиду алюмінію супроводжується зменшенням кількості епоксидних і збільшенням гідроксильних груп

[12]. Крім того, ОН-групи можуть не утворюватися, коли взаємодія відбуватиметься за схемою -С-Ме.

Введення часток SiC зумовлює зміщення смуги поглинання при частоті $\nu = 1180\text{см}^{-1}$ в область високих частот на 20см^{-1} , а оптична густина смуги зменшується стосовно аналогічної смуги на ІЧ-спектрах епоксидної матриці з $D/D_{3548} = 1,33$ до $D/D_{3548} = 0,33$. Це пов'язано із взаємодією активних центрів на поверхні часток карбіду кремнію з макромолекулами олігомера по зв'язках -CN-, з додатковим утворенням первинних (-CH-NH₂-) і вторинних (-CH₂-NH-CH₂-) амінів. Виявлено зміщення смуги поглинання -ОН-груп і первинних амінів при частоті 1248см^{-1} на 12см^{-1} у високочастотну область та значне зменшення її інтенсивності з $D/D_{3548} = 1,25$ до $D/D_{3548} = 0,42$. Це зумовлено участю у міжфазовій взаємодії гідроксильних груп, а також взаємодією бензольного кільця з групою -NH₂-. Крім того, у КМ з'являється нова смуга поглинання з максимумом при хвильовому числі 1558см^{-1} , що свідчить про виникнення взаємодії між каталітично-активними центрами на поверхні наповнювача за рахунок заміщення атома вуглецю у зв'язку типу С-О-С з утворенням зв'язків типу Si-О-С. При введенні карбіду бору і фериту встановлено відсутність смуг поглинання при частотах $\nu = 1036$ і $\nu = 1080\text{см}^{-1}$, які присутні у спектрі епоксидного зв'язувача (рис. 3, табл. 2). Виявлена конверсія коливань бензольних кілець ланцюгів і груп -СН-ОН-макромолекул внаслідок утворення навколо часток наповнювача у ЗПШ додаткових -С-Н-зв'язків (табл. 2). Водночас у КМ з феритом спостерігали зміщення характеристичної смуги поглинання при хвильовому числі 1510см^{-1} у низькочастотну область на 16см^{-1} та зменшення її інтенсивності з $D/D_{3548} = 2,13$ (для епоксидної матриці) до $D/D_{3548} = 1,00$. На відміну від аналогічних характеристичних смуг при аналізі зразків КМ з іншими наповнювачами, що свідчить про утворення додаткових хімічних зв'язків з утворенням вторинних амінів (-CH₂-NH-CH₂- і -СН-NH-СН-) між активними центрами на поверхні фериту і -СН-групами макроланцюгів олігомера. Значне зменшення інтенсивності смуги поглинання при $\nu = 2968\text{см}^{-1}$ на ІЧ-спектрах зразків КМ з феритом з $D/D_{3548} = 10,83$ до $D/D_{3548} = 1,07$ і її зміщення у область низьких частот на 4см^{-1} вказує на додаткову взаємодію радикалів (-СН₃-С-) і -ОН-груп з можливим утворенням подвійних С=О зв'язків [14]. У спектрі КМ з карбідом бору спостерігали зміщення цієї смуги у бік менших частот на 16см^{-1} , однак її інтенсивність збільшилась з $D/D_{3548} = 10,83$ до $D/D_{3548} = 11,54$. У цьому випадку можливе утворення водневих і -СН- зв'язків, про що свідчить зміщення смуги поглинання, а також руйнування -СН₂- та -СН₃-С- зв'язків, що видно зі збільшення оптичної густини смуги. Внаслідок розривання зв'язків метилового радикалу, -СН₂- чи -СН-груп поліпшуються дифузійні процеси на межі поділу фаз, а отже, збільшується амплітуда валентних коливань і, як наслідок, інтенсивність смуги поглинання.

Отже, у роботі методом ІЧ-спектроскопії встановлено ймовірний механізм хімічної міжфазової взаємодії між макромолекулами епоксидного зв'язувача і активними центрами на поверхні дисперсних часток різної фізичної природи. Така взаємодія, в основному, відбувається на межі поділу фаз "епоксидний зв'язувач – дисперсний наповнювач" у ЗПШ навколо дисперсних часток. Саме ступінь зшивання матриці у ЗПШ і їх об'ємний відсоток у полімері визначає експлуатаційні характеристики КМ. Враховуючи це, а також з метою підтвердження експериментальних результатів дослідження КМ методом ІЧ-спектроскопії, далі у роботі досліджували вплив природи і вмісту наповнювачів (від $q = 10$ до $q = 80\text{мас.ч.}$ на 100мас.ч. епоксидного олігомера) на вміст гель-фракції у композитах.

Експериментально встановлено, що вміст гель-фракції в епоксидній матриці становить $G = 95,1\%$ (рис. 4). Введення у зв'язувач дисперсних часток різної фізичної природи при вмісті $10\text{-}40\text{мас.ч.}$ приводить до збільшення вмісту гель-фракції у матриці до $G = 97\text{-}99\%$. Збільшення вмісту дисперсних часток понад 50мас.ч. не забезпечує зростання ступеня гелеутворення матриці, або, навпаки, призводить до його зменшення.

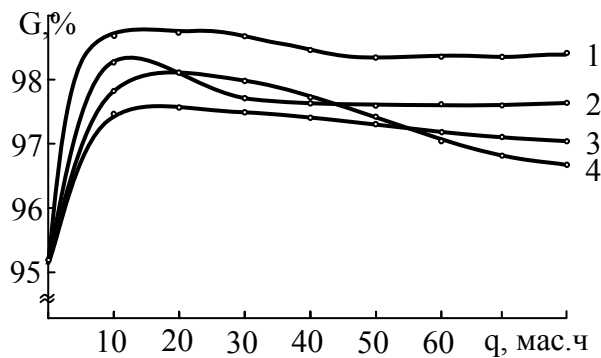


Рисунок 4 – Залежність вмісту гель-фракції від кількості наповнювача у КМ, що містить: 1 – оксид алюмінію; 2 – карбід кремнію; 3 – карбід бору; 4 – ферит

що найвищим вмістом гель-фракції $G = 98-99\%$ характеризуються КМ, наповнені частками оксиду алюмінію (рис. 4). Такий ефект зумовлений тим, що при введенні у зв'язувач часток Al_2O_3 інтенсифікується взаємодія активних центрів на поверхні наповнювача з епоксидними і гідроксильними групами зв'язувача. Виходячи з результатів аналізу ІЧ-спектрів КМ з частками карбіду кремнію, карбіду бору і фериту, можна стверджувати, що при зшиванні матеріалів також активуються процеси міжфазової взаємодії у ЗПШ, хоча вміст гель-фракції таких композитів знаходиться у межах $G = 97-98\%$. Тому для детальнішого аналізу механізму перебігу процесів взаємодії при формуванні КМ необхідно дослідити характеристики структури і геометричні параметри ЗПШ у матриці навколо наповнювачів різної природи. При цьому слід враховувати як хімічну активність поверхні часток, так і їх фізичну природу (магнітні властивості, питома площа поверхні, топологія поверхні).

Авторами [1] показано, що величину та ступінь зшивання ЗПШ можливо направлено регулювати, змінюючи вміст наповнювачів. При цьому важливе значення при прогнозованому регулюванні експлуатаційних характеристик наповнених матеріалів має сумісність компонентів у гетерогенних системах, яка визначає механізм взаємодії інгредієнтів при зшиванні КМ. У зв'язку з цим, методом оптичної мікроскопії було досліджено морфологію зламу епоксидної матриці і КМ, наповнених дисперсними частками (рис. 5).

Результати дослідження мікросвітлин зламу епоксидної матриці свідчать про формування напруженого стану у структурі матеріалу. Таке твердження ґрунтується на тому, що злам зразків відбувається не по прямій (або близькій до неї) лінії, а зизгагоподібно (рис. 5,а). Відомо, що епоксидна матриця характеризується відносно великими значеннями залишкових напружень, які є причиною зменшення довговічності експлуатації захисних покриттів [4]. Показано, що на зламі зразків присутні лінії сколювання, які є результатом виникнення залишкових напружень при випадковому формуванні хімічних зв'язків між $-CO-$, $-CC-$, $-CH-$, $-NH-$ групами під час зшивання зв'язувача (рис. 5,б). У аморфній системі епоксидної матриці кількість таких зв'язків на одиницю об'єму є різною, що призводить до формування термодинамічного невірноваженого стану системи з підвищеними показниками залишкових напружень.

Доведено, що формування фазових структур при введенні наповнювачів відбувається шляхом перебудови надмолекулярних структур полімера в умовах термодинамічної несумісності компонентів у процесі зшивання КМ [7]. При твердненні КМ у присутності наповнювачів суттєво змінюється кінетика фазових перетворень біля поверхні дисперсної фази, що призводить до формування ЗПШ у зв'язувачі. Результати досліджень мікроструктури КМ, який містить частки Al_2O_3 , показують, що морфологія зламу даного композиту має чітко глобулярний характер (рис. 5,в). Це свідчить про формування термодинамічно врівноваженої та кінетично стабільної структури ЗПШ у матриці, які характеризуються високим ступенем зшивання матеріалу. Водночас зазначимо, що на світлинах КМ також присутні лінії сколювання (показано стрілкою), які, очевидно, є наслідком коагуляції часток наповнювача, після чого формується матеріал з дефектами.

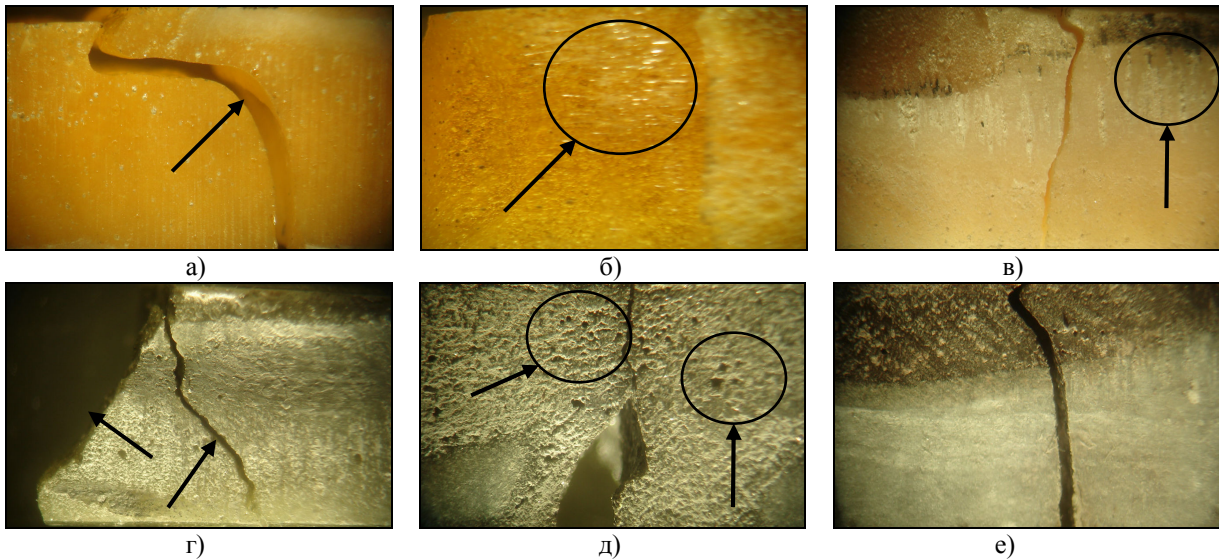


Рисунок 5 – Мікросвітлини зламу епоксидної матриці (а, б) і КМ, наповнених: оксидом алюмінію (в), карбідом кремнію (г), карбідом бору (д) і феритом (е)

Поверхня зламу епоксикомпозитів, наповнених карбідом кремнію і карбідом бору, також має рівномірний характер, однак містить незначні мікротріщини, що характеризують напруженість та кінетичну невірноваженість структури гетерогенних систем (рис. 5,г,д). Крім того, нерівномірність розподілу наповнювача на одиницю площі та наявність мікропор, які особливо характерні для КМ з частками V_4C_3 , суттєво погіршують тиксотропні та когезійні властивості даних матеріалів. Про це додатково свідчить характер зламу композитів, внаслідок чого на поверхні зразків з'являються додаткові лінії сколювання (показано стрілками). Також на мікросвітлинах зламу КМ, які містять частки карбіду бору, яскраво видно елементи розрихлення структури матеріалу, що зумовлює формування невірноваженого стану системи внаслідок недостатнього перебігу дифузійних процесів. На нашу думку, значне підвищення в'язкості матеріалу при введенні даного наповнювача забезпечує виникнення широкого діапазону температурних градієнтів при полімеризації і при цьому формується полімеркомпозитна система з дефектною структурою та високими показниками залишкових напружень. Отримані результати добре узгоджуються з даними дослідження фізико-механічних властивостей [4].

Результати оптичних досліджень фрактограм зламу КМ, наповнених феритом, дозволяють констатувати про формування гетерогенної системи з рівнорозподіленими в об'ємі частками наповнювача. Це пов'язано із зменшенням в'язкості гетерогенних систем за рахунок зростання ступеня конформаційного перетворення макромолекул зв'язувача при твердненні матеріалів. Це, очевидно, зумовлює підвищення густини ЗПШ навколо дисперсних часток. Даний механізм міжфазової взаємодії підтверджено результатами дослідження авторів [12, 13], які обґрунтовують можливість формування ЗПШ за рахунок накопичення та взаємодії карбонільних груп з активними центрами субстрату.

Отже, інтенсивне зшивання полімерної матриці відбувається у ЗПШ матриці навколо наповнювача, внаслідок утворення карбонільних та гідроксильних груп, а також за рахунок вибіркової адсорбції макромолекул епоксидної смоли групами $=NH-$ твердника. А ступінь зшивання матриці у ЗПШ визначається величиною енергії хімічних зв'язків у зшитих системах, що визначає експлуатаційні характеристики КМ.

Висновки. Використовуючи методи ІЧ-спектроскопії та оптичної мікроскопії для аналізу структури епоксикомпозитів, а також результати дослідження вмісту гель-фракції у матеріалах, обґрунтовано механізм взаємодії у зовнішніх поверхневих шарах матриці навколо дисперсних часток наповнювача різної фізичної природи. На поверхні

дисперсної фази молекулярна рухливість зменшується незалежно від хімічної природи наповнювача. Це пов'язано зі зміною конформаційного набору макромолекул у зовнішніх поверхневих шарах, обмеженням рухливості сегментів ланцюгів поверхнею наповнювача внаслідок адсорбційної та хімічної взаємодії. Такі зміни структури і властивостей поверхневих шарів відбуваються за рахунок виникнення хімічних зв'язків на межі поділу фаз "епоксидний олігомер – дисперсний наповнювач". Особливо важливими є результати оптичних досліджень, які показують неоднорідність структури композитів. При прогнозованому регулюванні експлуатаційних характеристик матеріалів необхідно враховувати сумісність компонентів у наповнених системах, яка визначає механізм взаємодії інгредієнтів при зшиванні композитів. Встановлено, що введення у зв'язувач наповнювачів у полімеркомпозитах виникають хімічні зв'язки, що забезпечують високу густину зшивання матриці. При цьому протяжність поверхневих шарів, а отже, і вміст гель-фракції та ступінь зшивання у них не є достатньо великими. Встановлено, що вміст гель-фракції у епоксидній матриці становить $G = 95,1\%$. Введення у зв'язувач дисперсних часток різної фізичної природи при вмісті 10-40мас.ч. приводить до збільшення вмісту гель-фракції у матриці до $G = 97-99\%$. Крім того, методом оптичної мікроскопії підтверджено, що у таких кінетично та термодинамічно невірноважених системах виникають значні залишкові напруження та дислокації. Це, у свою чергу, зменшує термін експлуатації епоксикомпозитних матеріалів. Тому, на наш погляд, формування зовнішніх поверхневих прошарків відбувається внаслідок комплексного впливу усіх механізмів взаємодії (адсорбція, хімічна та фізична взаємодія на межі поділу фаз) макромолекул матриці з поверхнею дисперсного наповнювача, а домінуючий вплив кожного з них визначається природою наповнювача та матриці і режимами формування полімеркомпозиційних систем.

Література

1. Mamunya Ye.P., Davydenko V.V., Apekis L., Zois H., Snarskii A.A., Slipchenko K.V. Dielectric properties of polymers filled with dispersed metals // Polym. & Polym. Compos.-2002.- V.10, N 3.-P.219-227.
2. Малкин А.Я., Бегишев В.П. Химическое формирование полимеров.-М.: Химия, 1991.-186с.
3. Мороз А.С., Ковальова А. Фізична та колоїдна хімія.-Львів:Світ,1994.-279с.
4. Букетов А.В., Стухляк П.Д., Кальба Є.М. Фізико-хімічні процеси при формуванні епоксикомпозитних матеріалів.-Тернопіль: Збруч, 2005.-182с.
5. Наполнители для полимерных композиционных материалов / Пер. с англ. под ред. Г.С. Каца, Д.В. Милевски.- М.: Химия, 1961.- 736с.
6. Семенович Г.Н., Храмова Т.С. ИК и ЯМР-спектроскопия полимеров. Справочник по физической химии полимеров. - К.: Техника, 1985. - Т.3.- 284с.
7. Беллами Л. Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул.-М.:Мир.-1971.-318с.
8. Литвин Б.Л., Романюк А.Л. Фізичні методи дослідження органічних речовин.-Івано-Франківськ:Прикарпат. ун-т ім.В.Стефаніка.-2003.-117с.
9. Рабек Я.Р. Экспериментальные методы в химии полимеров: пер. с англ. под ред. В.В. Коршака.- М.:Мир, 1983.-Ч.1.-384с.
10. Сіренко О.Г., Джуренко Н.І., Кузишин О.В., Шийчук О.В., Сіренко Г.О. Рослинні оливи як мастильні матеріали для металевих поверхонь: ІЧ-спектральний аналіз ріпакової олії, олії горшків карпатського та сибірського кедру // Фізика і хімія твердого тіла.-2008.-Т.9,№2.-С.394-406.
11. Практикум по химии и физике полимеров / Под ред. М.А. Куренкова.-М.:Химия, 1995.-256с.
12. Яковлев А.Д., Шитова Т.А., Евтюков Н.З., Михайлов Н.В., Новоселова Н.А. Изучение адгезионного взаимодействия эпоксиолигомеров с поверхностью алюминиевой пудры // Журнал прикладной химии.-1979.-№8.-С.1891-1893.
13. 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.
14. Бугай Б.Г., Зінь І.В., Білий М.Н., Похмурська М.Т. Стійкість нових лакофарбних покриттів ВАТ "Галак" у корозійних середовищах // Проблеми корозії і протикорозійного захисту матеріалів.-Корозія-98: Матеріали IV Міжнародної конференції-виставки. - Львів:ФМІ.-1998.-С.265-268.

Роботу виконано за рахунок бюджетних коштів Державного фонду фундаментальних досліджень України.

Одержано 22.01.2009 р.