

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
РІВНЕНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ГУМАНІТАРНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

Г.В. МАРТИНЮК

УДК 544.163 + 544.164 + 541.64

**НАПОВНЕНІ ЕПОКСИДНІ КОМПАУНДИ:
ФІЗИКО - ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ**

РЕЦЕНЗЕНТИ:

Олена Ігорівна Аксіментьєва – доктор хімічних наук, головний науковий співробітник, професор кафедри фізичної та колоїдної хімії, Львівський національний університет;

Володимир Володимирович Суховєєв – доктор хімічних наук, професор, завідувач кафедри хімії, Ніжинський державний університет імені М.Гоголя;

Ярослав Борисович Петрівський – доктор технічних наук, професор, проректор по навчально-виховній роботі; Рівненський державний гуманітарний університет

Мартинюк Г.В. Наповнені епоксидні компаунди: Фізико-хімічні властивості: Монографія.- Рівне.: О. Зень,,2016. – 132с

Дана монографія присвячена дослідженню полімерних композитів на основі епоксидних смол промислового призначення. Розглянуто механізми затвердження епоксидних смол затверджувачами різної природи та встановлене оптимальне співвідношення епоксидна смола-затверджувач. Досліджено вплив природи наповнювача на хімічну стійкість і мікротвердість наповнених епоксидних композитів. Вперше запропоновано використати поліанілін та його похідні для використання в якості одночасно електропровідного наповнювача і кислотного затверджувача утворених електровідних полімерів на основі епоксидних смол.

Рекомендовано до друку

(витяг з протоколу № 6 засідання Вченої Ради РДГУ від 30.06.2016 р.)

ПЕРЕДМОВА

Розвиток сучасної промисловості та техніки тісно пов'язаний з успіхами в галузі хімії і фізики полімерів високомолекулярних сполук. Лише хімія полімерів надала техніці нові полімерні матеріали – композиційні, без яких вирішення багатьох технічних завдань було б неможливим.

Полімери на основі епоксидних смол характеризуються особливими механічними, електричними, адгезійними і іншими властивостями, які в багатьох випадках роблять їх незамінними у виготовленні клеїв, лакофарбових покриттів, компаундів і армованих пластиків та електропровідних композицій [1–3]. Тому закономірності їх формування є об'єктом всебічного вивчення.

Процес формування і властивості композитів на основі епоксидних смол визначаються кінетичними параметрами їх затвердження, кількісним та якісним складом компонентів вихідної реакційної суміші. Для розуміння фізико-хімії цих процесів необхідно володіти інформацією про теплові ефекти та швидкість тепловиділення в умовах отвердіння.

Сьогодні, як затверджувачі широко використовують різноманітні полімери, зокрема, аміни – діетилентріамін (ДЕТА), тріетилентетраамін (ТЕТА), поліетиленполіамін (ПЕПА). Вони є сумісні з епоксидними олігомерами в широкому діапазоні концентрацій, збільшують тривалість життя композитів, мають низький екзотермічний ефект затвердження.

При вивченні кінетики тепловиділення при затвердженні епоксидних композитів упродовж тривалого часу як полімерну матрицю використовували діанову епоксидну смолу ЕД–20, а як затверджувач – переважно ПЕПА, проте вплив інших затверджувачів досліджений недостатньо.

Одним із нерозв'язаних до кінця питань при розробці наповнених епоксидних композицій є вплив полімерних наповнювачів на структуру і властивості утворених полімер-полімерних композитів. Тому сьогодні є досить актуальними комплексні дослідження, що всебічно розкривають особливості взаємодії епоксидного полімеру з полімерним наповнювачем.

Однією з фундаментальних проблем сучасної хімії полімерів є створення струмопровідних полімерних матеріалів. Це завдання розв'язують шляхом введення в полімерну матрицю електропровідного високодисперсного наповнювача – найчастіше графіту або металевого порошку. У зв'язку з цим особливий інтерес становить одержання струмопровідних полімерних композитів на основі епоксидних смол, які володіють високими експлуатаційними характеристиками, хімічною та термічною стійкістю.

У монографії наведені результати вивчення кінетичних закономірностей одержання та властивостей полімер-полімерних композитів на основі епоксидних смол. Досліджений вплив природи наповнювачів, їх кількості на процеси затвердження, хімічну стійкість, електричні та термомеханічні властивості отриманих композитів. Також розглянуто створення електропровідних полімерних матеріалів на основ епоксидних смол, де наповнювачем є електропровідний полімер, зокрема поліанілін ПАН та його похідні.

Робота може бути корисною для студентів, молодих вчених, науковців, які спеціалізуються в галузі хімії та фізики полімерів а також для кращого засвоєння та розуміння матеріалу зі спецкурсів «композиційні полімерні матеріали», «фізика та хімія високомолекулярних сполук».

ВСТУП

Серед великої кількості полімерних матеріалів, які здавна використовувала людина важливе місце належить епоксидним смолам та їх композитам з мінеральними неорганічними, органічними, а також полімерними наповнювачами [1]. Епоксидні полімери проявляють унікальні адгезійні, механічні, електричні та інші властивостя, що роблять їх незамінними у виготовленні лакофарбових покриттів, компаундів і армованих пластиків, клеїв, та електропровідних композицій [2–4]. Вони є основою для створення перспективних і високотехнологічних промислових полімерних матеріалів, зокрема, композитів на їх основі. Тому дослідження закономірностей формування епоксидних компаундів є об'єктом всебічного вивчення.

Аналізуючи сучасну науково-технічну літературу можна зробити висновок, що створення нових епоксидних полімерних композитів є важливим, актуальним завданням [5–8].

Полімерні матеріали на основі епоксидних смол володіють комплексом міцнісних, теплофізичних, діелектричних, адгезійних і інших показників, якими не володіє жодна група високомолекулярних сполук. На сьогоднішній день епоксидна смола, властивості якої перевершують характеристики всіх інших матеріалів на основі синтетичних смол, використовується в будь-якій галузі промисловості. Ці властивості епоксиолімерів в поєднанні з зручним агрегатним станом обумовило широке застосування таких композитів в промисловості, транспорті, будівництві та сільському господарстві.

Сьогодні все більше уваги приділяється використанню епоксидних смол, як основи для створення різних клейових композицій. Самим універсальним і надійним клеєм вважається епоксидний. Завдяки його міцності і хорошій адгезії клейового з'єднання, він однаково добре склеює як взуття, так, і деталі літаків. Сучасний асортимент епоксидних клеїв на українському ринку досить широкий і представлений як вітчизняними, так і зарубіжними виробниками [13]. Клеї мають різне призначення, тому відрізняються за складом, консистенцією, способом затвердження, характером склеювання. У побутових умовах також є потреба в

швидкотвердних клеях з високою адгезійною міцністю, тепло-, водостійкістю, стійкістю до впливу мастил і розчинників, без усадки і розширення при затвердженні, призначених для ізоляції тріщин, пор, зазорів, ліквідації витоків та усунення інших дефектів, ремонту й відновлення водонагрівачів та водних резервуарів, баків, радіаторів, фітингів з різних видів металів і їх сплавів. Можливості використання епоксидних смол продовжують розширюватися через постійне вдосконалення їх складу.

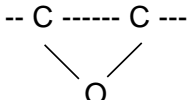
У ряді випадків формування епоксидних полімерних шарів необхідно здійснювати безпосередньо на поверхні твердих тіл (металів, дерева, неметалічних композиційних матеріалів), що забезпечує міцну адгезію полімеру до субстрату [14–16].

Просочувальний матеріал на основі епоксидних смол для склотитки і склотканини використовується для виготовлення склопластиків, які застосовують у кораблебудуванні, будівництві, літакобудуванні, виготовленні машинних деталей та ін. Крім того, така смола входить до складу покриттів для гідроізоляції і хімічно стійких покриттів, а також фарб для внутрішніх та зовнішніх робіт, гідроізолюючі і зміцнюючі просочення для дерева, бетону та інших пористих матеріалів. Міцна прозора епоксидна смола може використовуватися для заливки, в якості компаунда, в різних сферах, від будівництва до електроніки, а також для дизайнерських ексклюзивних робіт.

Поєднуючи різноманітні смоли і затверджувачі можна отримати матеріали, які будуть мати різні властивості, від гумоподібних до жорстких і твердих, що перевершують сталь по міцності.

Широке застосування знаходять полімерні композиційні матеріали, що дозволяють проводити ремонт технологічного обладнання в харчовій, хімічній, металургійній промисловості, трубопроводів, контейнерів, протягом досить короткого часу. Важливими при цьому є фізико-механічні характеристики таких матеріалів [17, 18]. Надання їм нових властивостей – підвищеної міцності, тепло- й електропровідності дасть змогу розширювати сферу застосування епоксидних композицій.

РОЗДІЛ 1. ЕПОКСИДНІ СМОЛИ

Термін „епоксі” (ероху) відноситься до хімічної групи 

що містить два атоми Карбону, які з'єднані між собою одним атомом Оксигену, (містять більше однієї α -епоксигрупи), яка розташована вздовж основного ланцюга, або в його кінці [19]. Так, як раніше було прийнято писати атом Оксигену над нормальним зв'язком (лінійним), таке «верхнє положення» характеризувало цей атом Оксигену і він отримав назву «епі-кисень», а цикл, який він утворив разом з двома атома Карбону – епоксидною групою. До епоксидної групи відносили лише такі групи атомів, в яких «епі-кисень» зв'язував атоми Карбону, які розташовані дуже близько між собою. Лише конфігурація трьохчленного і в рідких випадках чотиричленних циклів обумовлюють характерну для епоксидної групи реакційну здатність. Трьохчленний цикл такого типу був напружений, тому він намагався розкритися, вступаючи в реакції взаємодії різного типу. Реакційна здатність сполук, які містять більше ніж трьохчленні цикли з атомом Оксигену знижується зі збільшенням атомів Карбону в циклі [19, 20, 21].

Молекули епоксидних олігомерів містять гліцидилові та епоксидні групи, які здатні, взаємодіяти з затверджувачами і перетворюватись у зшиті (сітчасті) полімери тобто в терморективний стан. [22]. Термін „терморективний стан” використовується для того, щоб показати, що такі смоли можуть знаходитися, як в термопластичному (незатвердженому), так і в терморективному (затвердженому) стані. Завдяки високій реакційній здатності епоксидні групи взаємодіють з багатьма поліфункціональними сполуками з утворенням полімерів просторової будови.

Клас епоксидних сполук дуже поширений [13, 14, 20], але в промисловості у вигляді основного зв'язуючого клеїв та лакофарбних сполук і інших матеріалів використовують переважно продукти взаємодії різних діолів і поліфенолів з

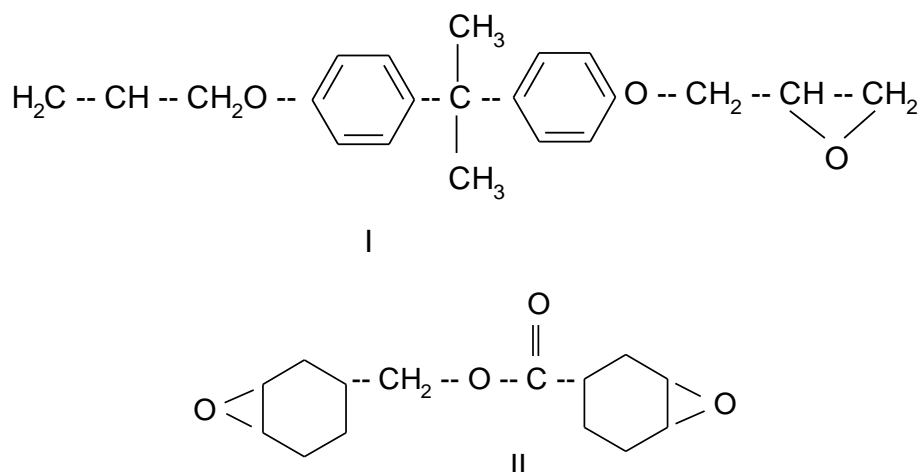
епіхлоргідрином. Це олігомерні сполук з молекулярними масами 300-4000. Серед них домінуюче становище займають діанові смоли [17].

В 60-х роках 20ст. були створені поліоксиестери або феноксистсмоли з молекулярними масами ($2 \cdot 10^4 - 10 \cdot 10^4$), які можна отримати методом конденсації діану або іншого ароматичного діолу з епіхлоргідрином, що утворюють з вказаними олігомерами єдиний гомологічний ряд. На основі поліоксиестерів отримують термопластичні покриття і клеї з хорошими експлуатаційними властивостями [10–12].

До епоксидних смол також відносяться і аліциклічні сполуки, що містять декілька епоксидних груп, з них хоча б одна міститься а циклі. Це переважно не олігомери, а індивідуальні сполуки, які можна отримати окисненням органічних молекул з ненасиченими зв'язками. Таким же методом отримують і олігомерні епоксидовані поліолефіни, в молекулах яких епоксидні групи розташовані вздовж основного ланцюга. Всі вони випускаються в промислових масштабах. Отже, в науково-технічній літературі поняття «епоксидні смоли» включають індивідуальні сполуки, олігомери і деякі лінійні полімери [17].

На сьогодні епоксидні смоли у вигляді полімерних матриць широко використовують у промисловості з метою підвищення експлуатаційних характеристик композитних матеріалів (КМ). У затвердженому стані епоксидні смоли менш жорсткі, порівняно з фенол-формальдегідними, і характеризуються вищими релаксаційними характеристиками при дії зовнішнього навантаження та достатніми тиксотропними властивостями. Водночас при дослідженні молекулярної рухливості епоксидних композитів було встановлено, що при великих ступенях зшивання вони є достатньо жорсткими полімерами. Це, у свою чергу, погіршує їхні фізико-механічні властивості за рахунок: збільшення часу релаксації напружень при дії зовнішнього силового поля [5].

Типовими прикладами епоксидних смол, що належать до різних класів сполук є гліцедиловий естер біс фенолу А(І) і 3,4-епокси-гексагідробензил-3,4-епокси гексагідроксобензоат (ІІ).



Але не всяка речовину з епоксидним групами можна вважати епоксидною смолою. Основною характерною особливістю епоксидних смол є їх здатність в певних умовах перетворюватися в полімер сітчастої структури,. Це робить такі смоли придатними для виготовлення різноманітних пластичних матеріалів (компаундів, емалей, зв'язуючих, пластків, герметиків). Такі полімерні сітки утворюються або в результаті хімічних реакцій епоксидних груп з поліфункціональними речовинами, або в результаті полімеризації епоксидних груп під впливом каталітично-активних сполук. Поліфункціональні речовини в таких випадках називають затверджувачами або зшиваючими агентами, а каталітично-активні речовини – каталізаторами затвердження (затверджувачами каталітичної дії). Термореактивну систему, що містить як основу епоксидну смолу і затверджувач називають епоксидним композитом або епоксидною системою, а процес утворення полімеру сітчастої структури – затвердженням епоксидної системи [21].

Епоксидна смола – полімер, зі ступенем полімеризації 10~25. Але найчастіше зустрічаються епоксидні смоли зі ступенем полімеризації меншим 10. Чим більший ступінь полімеризація, тим смола густіша. Чим менший номер в епоксидній смолі, тим більший ступінь полімеризації. Якщо ступінь полімеризації ($n \approx 25$), то епоксидна смола при кімнатній температурі – твердий пластик. Для епоксидних смол з невеликою кількістю епоксидних груп для затвердження необхідно вводити затверджувач [21–24].

У чистому у вигляді епоксидна смола практично не застосовується. Всі її корисні властивості проявляються тільки після полімеризації, тобто додаванні затверджувача. Процес затвердження епоксидних смол відбувається в результаті взаємодії з затверджувачами – сполуками, що містять активний атом Гідрогену. Епоксидні смоли тверднуть при температурі від -15 до $+80^{\circ}\text{C}$. При змішуванні різних видів епоксидної смоли і додаванні затверджувача утворюється матеріал з унікальними властивостями: жорсткий, твердий, міцний і в той же час м'який, подібний до гуми. Смоли в твердому стані характеризуються високою міцністю, тепло – і водостійкістю, а також володіють діелектричними властивостями. Також епоксидна смола стійка до дії лугів, кислот і галогенів. Розчинити епоксидний матеріал можна тільки в кетонах (ацетон) і естерах. Характерні особливості затверділої речовини – мала усадка і повна відсутність виділення летких речовин [8, 10].

Більшість епоксидних смол синтезують конденсацією епіхлоргідрину з різними протондонорними сполуками (ди- і поліфункціональними фенолами, спиртами, карбоновими кислотами, амінами, амідами). Реакція введення епоксидної групи з допомогою епіхлоргідрину для всіх протондонорних сполук перебігають за один і тим же механізмом [19]. Існують також і інші методи синтезу епоксидних смол. Але всі вони суттєво відрізняються від методів отримання інших мономерів. При синтезі епоксидних смол не можна використовувати традиційні методи розділення і очистки кінцевих продуктів (кристалізація, дистиляція), тому, що в даному випадку завжди утворюються полідисперсні сполуки. В одному випадку – це суміш полімер-гомологів при їх певному молекулярно-масовому розподілі, в іншому – це суміш основного продукту з домішковими речовинами. Все це разом впливає на активність епоксидних смол, і на відтворюваність властивостей утворених полімерів на їх основі [21].

1.1. Види епоксидних смол

Температура затвердження епоксидних смол перебуває в межах 10–200⁰С. Залежно від складу розрізняють смоли холодного та гарячого затвердження. Перший вид епоксидної суміші утворюється в результаті використання затверджувача холодного типу. В основному він використовується в побутових цілях, на малих виробництвах, а також в тих випадках, де не можна використовувати термічну обробку. Для виготовлення високоміцних виробів, які здатні витримувати сильні навантаження, високу температуру і агресивні хімічні речовини використовують компоненти гарячого типу. При гарячому затвердженні формується більш густа сітка полімерних молекул. В промисловості розроблені епоксидні композити, які затверджуються у вологому середовищі, навіть у морській воді [9–10].

За хімічною будовою епоксидні смоли можна поділити на групи [21]:

- епоксидні смоли на основі бісфенолу А;
- епоксидні смоли на основі інших ди- і поліфенолів;
- аміно-епоксидні смоли;
- циклоаліфатичні епоксидні смоли;
- аліфатичні епоксидні смоли і моногліцидні сполуки;
- олігоуретанепоксиди;
- галогеновмісні епоксидні смоли.

За призначення епоксидні смоли поділяють:

- Епоксидно-діанові – ЕД– 20, ЕД– 22, ЕД– 16.
- Епоксидно-діанові смоли для створення лакофарбових матеріалів – ЛФМ, Марки Е– 40р, Е– 40, Е– 41.
- Епоксидно-модифіковані смоли – Епофен – 1, 2,3
- Епоксидні смоли для спеціального призначення – ЕА, ЕХД, УП– 637, УП– 655, УП– 631.

Об'єктами наших досліджень були епоксидні олігомери різних типів промислового виробництва – ЕД– 20 та УП– 655.

ЕД–20. Вона не має видимих механічних включень і розчиняється в: толуолі, спиртах (етанолі, бутанолі), а також ацетоні та його сумішах. За своїм складом смола є двокомпонентною, тобто для її затвердження використовують затверджувачі епоксидних смол. Для її холодного затвердження застосовуються частіше за все поліетиленполіаміни та поліаміни. Епоксидна смола марки ЕД–20, характеризується високою адгезійною та когезійною міцністю, незначною усадкою. На її основі виготовляють: клеї, скло-, органо-, вуглепластики. Вона в таких композитах виступає в якості вихідного компонента. Сама по собі епоксидна смола не використовується, але вона набуває цінних властивостей після змішування з затверджувачем і закінченні реакції полімеризації. Залежно від вихідних елементів смола може переходити у твердий стан при температурах від –10 до +200°С. Тут відбувається розподіл на смолу гарячого та холодного затвердження, реакція залежить від затверджувача. Епоксидна смола ЕД– 20 та затверджувач холодного затвердження використовуються зазвичай у побуті, тут не припустима термообробка. А для формування хімічно та термостійких композитів, застосовують затверджувачі гарячого затвердження. Це пояснюється тим, що при гарячому затвердженні формується більш густа сітка полімерних молекул епоксидних композитів [25–29, 30].

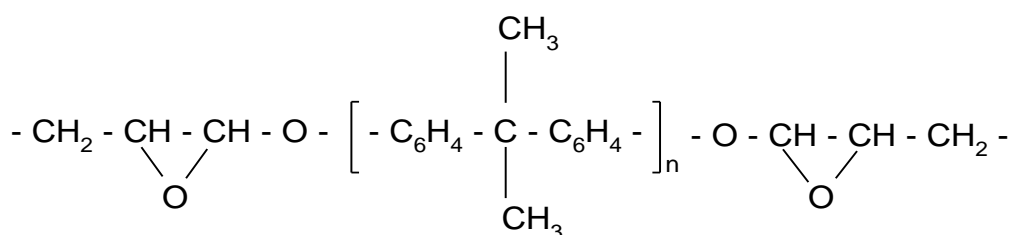


Рис. 1.2. Елементарна ланка епоксидної смоли марки ЕД – 20

Для утворення композитів відповідного складу на основі епоксидних смол необхідно знати, як молекулярну структуру смоли, так і фізико-хімічні властивості утворених композитів. Для епоксидних смол комерційного призначення важливими характеристиками є в'язкість та епоксидний еквівалент.

Допоміжними характеристиками є визначення температури розм'якшення, гідроксильний еквівалент, йодне число, молекулярна маса та молекулярно-масовий розподіл, колір, густина, показник заломлення, вміст хлору, а також специфічні характеристики: запах, знецінення при високому вакуумі. Так, фізичні та хімічні властивості епоксидних смол, які визначаються їх структурою характеризують реакційну здатність окремих епоксидних груп, густину поперечних зшивок, в'язкість, водо- і хімічну стійкість. Низьковязкі епоксидні смоли використовуються в якості заливних композицій та клеїв (без розчинників) покривних лаків, а також у виробництві шаруватих пластиків. Високов'язкі і тверді смоли утворюються при затвердженні і нагріванні. Вони використовуються для виготовлення тонких плівок. За допомогою епоксидного еквівалента розраховують точну кількість затверджувача і модифікатора для повного завершення процесу затвердження. Для визначення середньої молекулярної маси смоли необхідно знати гідроксильний еквівалент. Гідроксильні групи епоксидних смол є реакційно здатними, тому їх кількість визначатиме функціональність системи. Крім того, із затверджувачами певного типу гідроксильні групи можуть прискорювати процеси затвердження епоксидних смол [19-20].

Вибір технологічних режимів формування епоксидних матеріалів є одним із основних напрямків визначення та регулювання їхніх властивостей. Регулюючи вміст інгредієнтів, температуру та тривалість полімеризації забезпечують отримання композитів з оптимальними і наперед заданими властивостями [5, 14, 15].

РОЗДІЛ 2. ЗАТВЕРДЖУВАЧІ ЕПОКСИДНИХ СМОЛ

Епоксидні смоли в більшості випадків набувають технічно важливих властивостей в результаті реакції полімеризації, що приводить до утворення в сітчастого полімеру.

Перетворення відбувається при введенні хімічно активних сполук, що відомі під навою «затверджувачі» [6, 24]. Розрізняють три види затвердження [19]. Затвердження, при якому визначальну роль відіграють епоксидні групи. Його можна здійснити:

а) за допомогою каталізаторів полімеризації, які здійснюють іонізуючу дію (аміни, каталізатори Фріделя – Крафтса і інші сполуки), що використовуються при полімеризації оксидів етилену і пропілену;

б) за допомогою поліфункціональних сполук, які викликають просторове зшивання. Прикладом таких сполук виступають полікарбонові кислоти, їх ангідриди, поліаміни, поліаміди, поліфеноли, які містять дві або більше функціональних груп, що приєднуючись до епоксидних груп, розкривають їх.

2. Затвердження, при якому епоксидні групи, хоч і відіграють вирішальну роль, але не визначають результат процесу. Такий тип затвердження можна здійснити:

а) продуктами конденсації формальдегіду з фенолом, сечовиною, меламіном;

б) продуктами конденсації аніліну з формальдегідом.

Для того, щоб дві різні реакції, які перебігають одночасно проходили в достатньому об'ємі необхідно точно позрахувати кількісні співвідношення компонентів. Якщо переважає одна реакція, то процес зшивання буде неповним, отриманий продукт не буде характеризуватися оптимальними властивостями.

3. Затвердження при якому епоксидні смоли відіграють лише обмежене значення.

При цьому мають значення продукти затвердження епоксидних смол, що містять гідроксильні групи OH^- .

Вивчення характеру процесів затвердження є досить важливим для практичного застосування епоксидних смол. Одним із основних показників, які визначають якість вихідних епоксидних смол є ступінь полімеризації, що виражена через температуру розмякшення, вага епоксидного еквівалента, молекулярна маса. На ці показники орієнтується промисловість, що випускає епоксидні смоли. Але до цього часу дуже мало приділяється уваги вибору затверджувачів епоксидних смол для отримання продуктів з комплексом заданих властивостей. Розглядаючи процес затвердження епоксидних смол, можна прийти до висновку, що властивості готового продукту визначаються кількістю і природою вихідних продуктів, температурою і тривалістю затвердження, присутністю наповнювачів або прискорювачів реакції полімеризації [19].

Використання затверджувачів дозволяє отримувати різноманітні епоксидні матеріали. Співвідношення затверджувача і епоксидної смоли повинно знаходитися в межах, обумовлених хімічними властивостями компонентів. Так, недостача або надлишок затверджувача істотно знижує якість епоксидного матеріалу. При недостачі затверджувача епоксидний виріб стає липким. При його надлишку речовина поступово виділяється на поверхні епоксидного складу. Найбільш часто співвідношення епоксидна смола – затверджувач дотримуються у співвідношенні 1:1. В результаті недотримання такого співвідношення знижується стійкість до дії хімічних речовин, води, термічних факторів, зменшується міцність.

Хімічна природа і будова молекул затверджувача, в основному, визначають структуру утвореної полімерної сітки і здійснює вплив не тільки на технологічні властивості вихідних композитів, а й на експлуатаційні характеристики утворених полімерів. Все це зумовлює велику цікавість до розробки нових зшиваючих агентів. В наш час існує більше сотні марок затверджувачів і число їх продовжує збільшуватися.

Затвердження епоксидної смоли – це процес швидкого переходу з рідкого (або термопластичного) стану в неплавкий пружно-твердий терморективний. Такий перехід, в основному, не супроводжується виділенням побічних продуктів. В реакцію затвердження з епоксидною смолою вступають амідні групи

затверджувача, які містяться на кінцях молекул. Ці молекули найбільш рухливі, тому легко вступають у хімічну взаємодію. При затвердженні епоксидної смоли, утворюється полімер «зшитий» просторової будови, тобто утворюється нерухома сітчаста надмолекулярна структура (просторова сіткаполімерної матриці) затвердженої смоли, а сама вона стає пластичною і твердою [5, 14, 15, 31–35]. Чим більше епоксидна смола буде містити епоксидних груп, тим більше буде утворюватися в процесі затвердження «гілочок», які при взаємодії між собою, утворюватимуть пластичний полімер за допомогою міцних хімічних зв'язків. В якості затверджувачів використовують аліфатичні або ароматичні аміни та їхні похідні, ди- й полікарбоніві кислоти та їхні ангідриди, феноло- й аміноформальдегідні олігомери, як кислотного, так і основного типу [2, 6, 9]. Більшість затверджувачів промотують процес в результаті каталітичної дії, інші приймають безпосередню участь в каталітичній реакції і входять до складу смоли. Залежно від типу вихідних олігомерів та затверджувача процес затвердження провадять при низьких (-5°C або кімнатна температура) або високих ($100-200^{\circ}\text{C}$) температурах. Взаємодія епоксидних груп з функціональними групами затверджувача є реакція екзотермічна. Теплота полімеризації епоксидних груп буде залежати від природи і кількості затверджувача. При використанні холодних (ПЕПА, ТЕТА) і гарячих затверджувачів (малеїновий ангідрид, ДЕТА і інші) проходить тривимірна полімеризація епоксидних смол без нагрівання і при нагріванні відповідно [36].

2.1. Механізми затвердження епоксидних смол

Основною властивістю епоксидних смол є їх здатність до швидкого переходу з термопластичного в термореактивний стан. Перетворення відбувається при введенні хімічно-активних сполук – затверджувачів. Більшість затверджувачів промотують процес в результаті каталітичної дії, інші приймають безпосередню участь в хімічній реакції і входять до складу смоли. Залежно від типу затверджувача затвердження може протікати при кімнатній температурі з

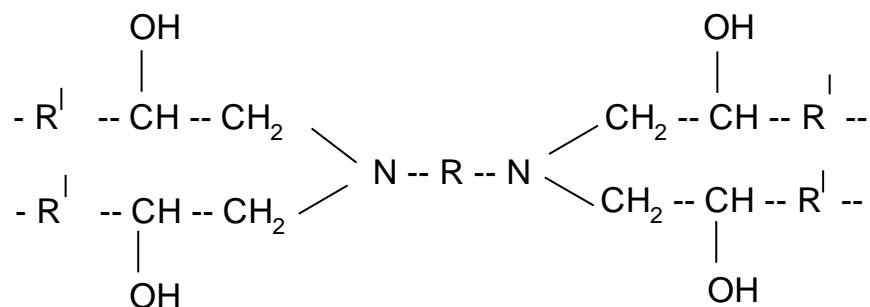
виділенням теплоти в результаті екзотермічної реакції або при нагріванні. Взаємодія епоксидних груп з функціональними групами затверджувача є реакція екзотермічна. Теплота полімеризації епоксидних груп буде залежати від природи і кількості затверджувача [16, 17]. Реакційна здатність епоксидної групи залежатиме від місця її розташування, що і впливатиме на її активність. Встановлено, що при відповідному розташуванні епоксидних груп і підібраних умовах затвердження епоксидна смола може вступати у хімічну реакцію більш ніж з 50 різними хімічними групами [20].

Затверджена структура, як правило, являє собою гомополімер, (утворений лише молекулам епоксидної смоли, які зв'язані між собою реакційно здатними групами) або гетерополімер, (який утворений молекулами смоли, що зв'язані між собою реакційноздатними групами затверджувача) або їх суміш.

Експериментально було встановлено, що у зшиванні епоксидного зв'язуючого бере участь лише незначна частина метильних груп, при цьому кількість розкритих бензенових циклів також є невелика. Отже, інтенсивне зшивання полімерної матриці відбувається внаслідок часткового окиснення зв'язуючого з утворенням карбонільних та гідроксильних груп, а також за рахунок вибіркової адсорбції макромолекул епоксидної смоли групами =NH– затверджувача. Ступінь зшивання матриці визначається величиною енергії хімічних зв'язків і типів асоціатів у зшитих системах, що визначатиме їх основні властивості [5].

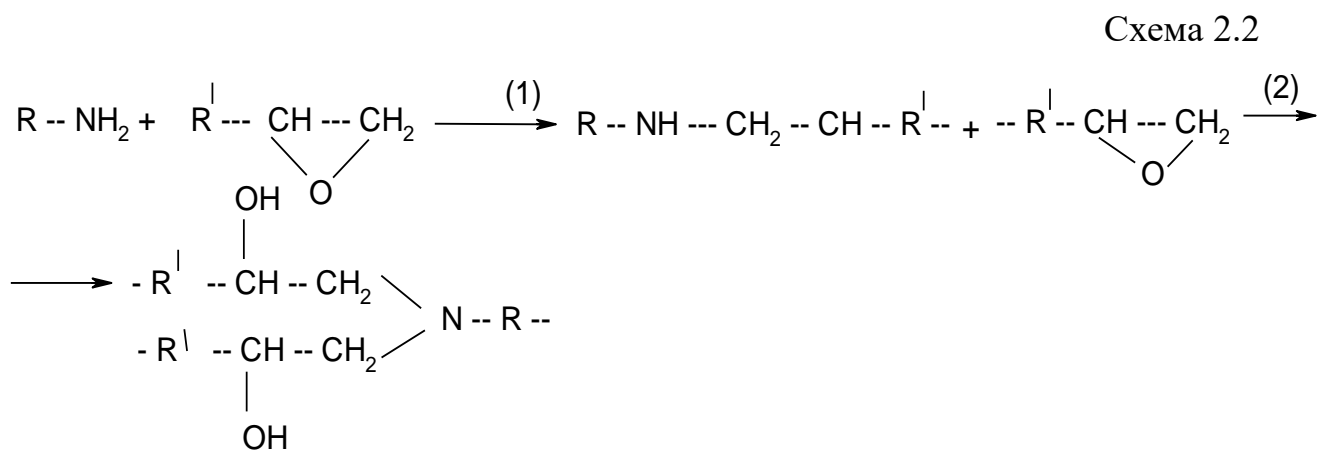
Процес затвердження епоксидних смол поліамінаміна може перебігати згідно топологічної схеми поліконденсації. Згідно цієї схеми затвердження епоксидних смол поліамінами полягає в утворенні просторової сітки, вузли якої мають характерну специфічну будову. Так, на схемі 2.1., наведена структура вузла, який може утворитися при затвердженні діепоксидної молекули первинним аміном:

Схема 2.1

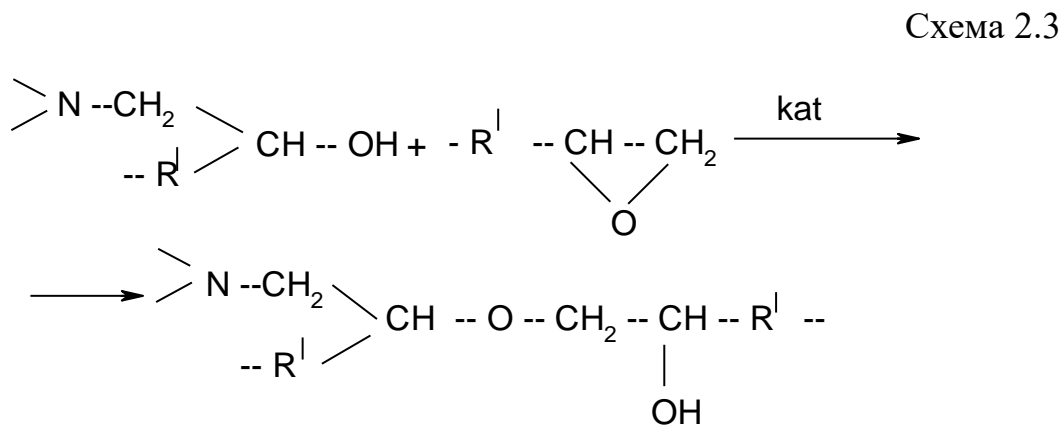


Де R – двоховалентний радикал діаміну, R^I – двоховалентний радикал діепоксидної сполуки.

Аналогічна структура вузла полімерної сітки може утворюватися згідно консекутивної схеми реакції (схема 2.2.):

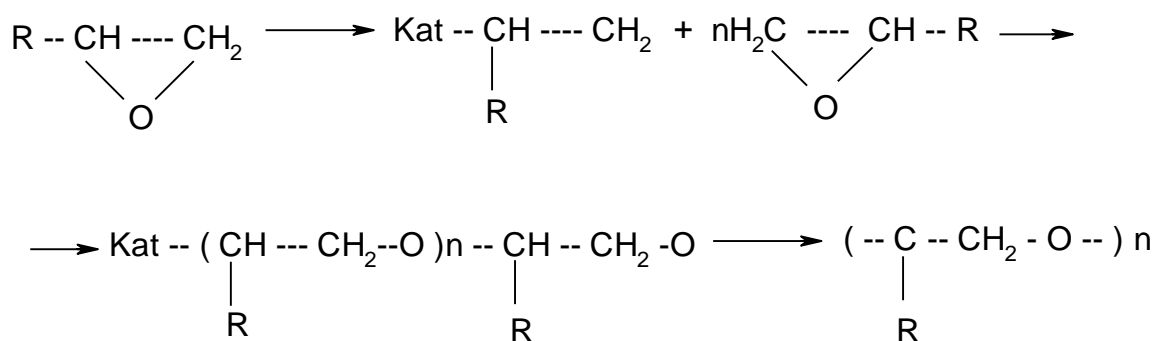


Паралельно може відбуватися також і полімеризація епоксидної сполуки згідно схеми 2.3.



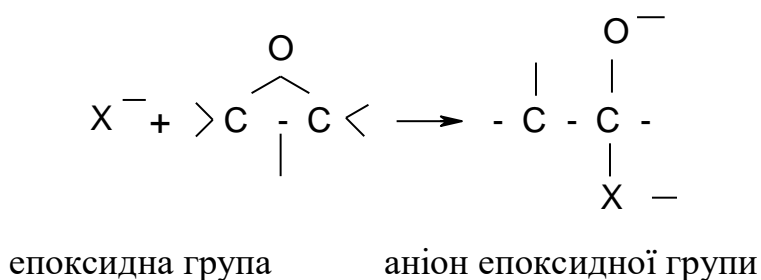
Ці реакції демонструватимуть повний процес затвердження аміноепоксидної системи. Співвідношення швидкостей цих реакцій визначається рядом факторів: структурою епоксидних смол і затверджувачів, умовами перебігу хімічних реакцій. Схематично і спрощено процес формування просторово-зшитої полімер-епоксидної сітки можна зобразити схемою (схема 2.4.):

Схема 2.4



Епоксидна група може вступати у взаємодію на основі аніонного або катіонного механізму [20]. При аніонному механізмі розкриття кільця епоксидної групи супроводжується утворенням аніона (схема 2.5):

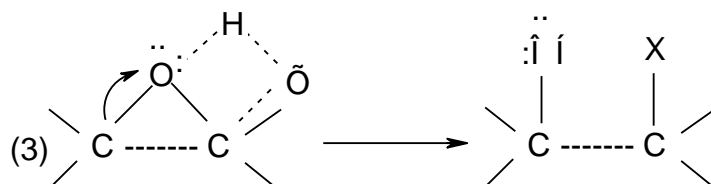
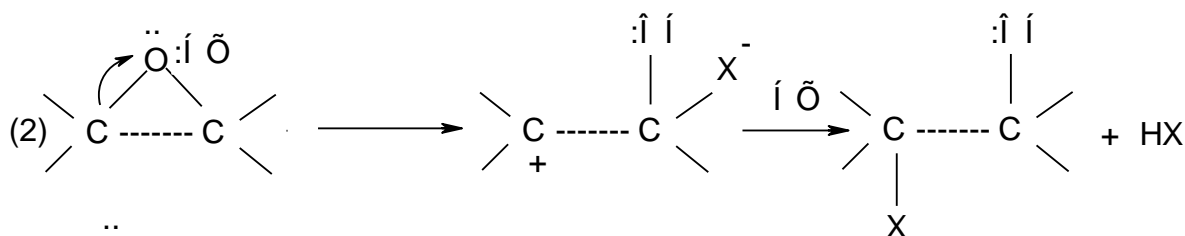
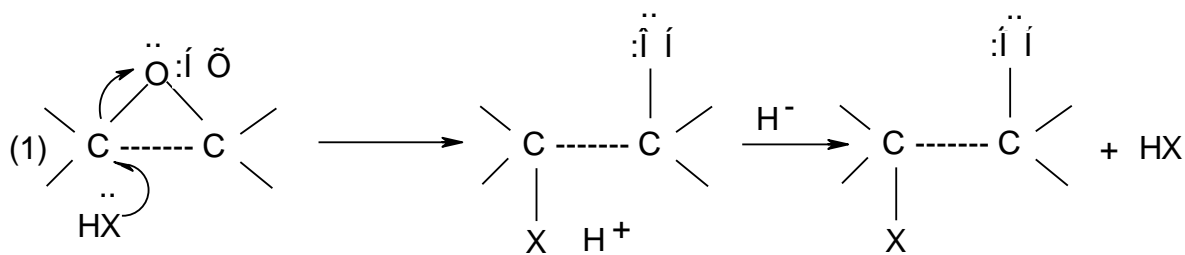
Схема 2.5



Аніон являє собою активне угруповання, що здатне для подальшої взаємодії.

При катіонному механізмі епоксидна група розкривається з допомогою активного атома Гідрогену (тобто атома Гідрогену, що здатний заміщуватися металом) з утворенням нового хімічного зв'язку і гідроксильної групи, що каталізує процес затвердження (схема 2.6):

Схема 2.6

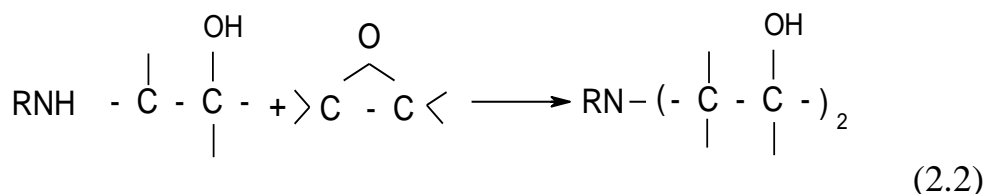
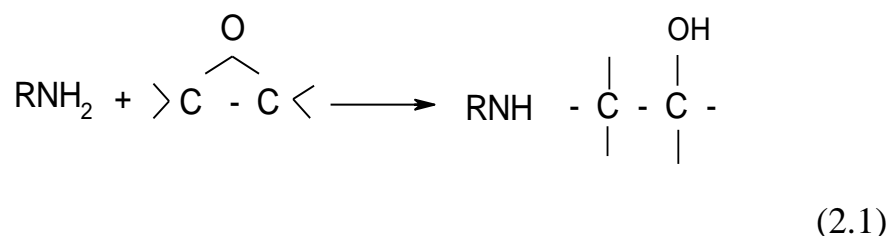


Хімічна природа і будова молекула затверджувача в багатьох випадках буде визначати структуру просторової сітки і впливатиме не лише на технологічні властивості вихідного композиту, але і на експлуатаційні характеристики полімерів. Це зумовлює великий інтерес до вивчення і розробці нових зшиваючих агентів [14]. Затверджувачами епоксидних смол можуть бути індивідуальні сполуки або їх суміші, олігомери, а також суміші речовин з різними молекулярними масами і різними реакційними групами. Затвердження епоксидних смол відбувається в результаті взаємодії з речовинами кислотного або лужного типу. В першому випадку це переважно аміни, амідні, основи Льюїса, в другому – ангідриди кислот, феноли, кислоти Льюїса. Процес затвердження може відбуватися з утворенням гетерополімерів, шляхом конденсації молекул епоксидних смол з молекулами поліфункціональних зшиваючих агентів, що містять дві або більше реакційноздатних груп, або з утворенням гомополімера шляхом каталізованої полімеризації по епоксидних групах. Багато зшиваючих

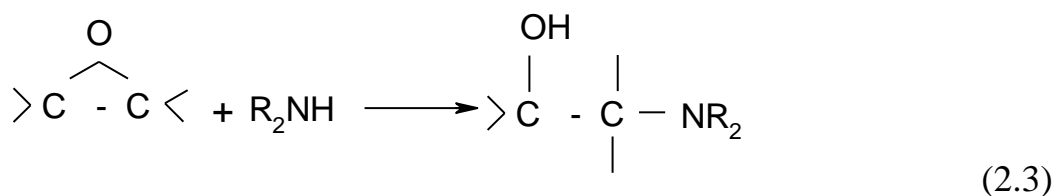
агентів в певних умовах можуть здійснювати і каталітичну дію, в результаті якої утворюється просторовий полімер з гетеро- і гомополімерними фрагментами.

Найбільш відомими і поширеними затверджувачами є аміни. Первинні аміни можуть бути використані в якості ефективних затверджувачів епоксидних смол, коли функціональність затверджувача і смоли подібні. Але, якщо на кожен молекулу епоксидної смоли припадає більше однієї молекули первинного аміна, в результаті взаємодії з діепоксидами утворюються структури з поперечною зшивкою.

Первинні аміни вступають в реакції затвердження згідно механізму, який спрощено можна представити так:

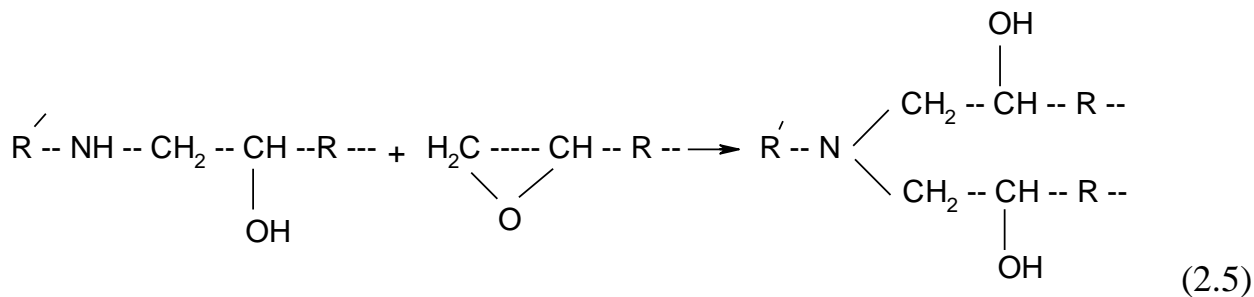
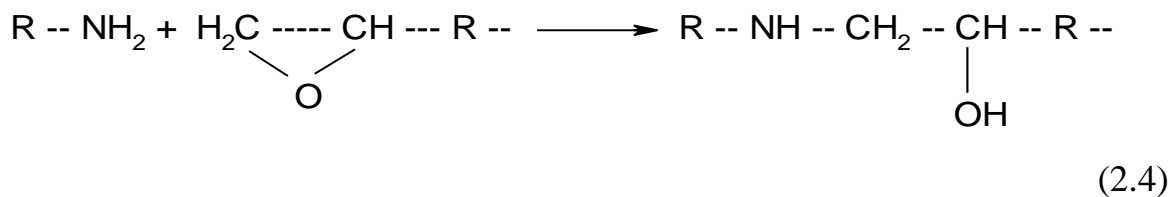


Вторинні аміни вступають в реакцію з епоксидною групою згідно механізму, який запропоновано для первинних амінів:



В результаті реакції утворюється третинний амін. Надалі, реакція може відбуватися згідно механізму, який запропонований для основ Льюїса. Оптимальний вміст затверджувача в композиції може відрізнятись від

стехіометричного в залежності від її технологічних параметрів (в'язкості, теплового ефекту затвердіння і інших вимог), які висуваються до властивостей утворених композитів. Аліфатичні поліаміни широко використовуються в різних галузях техніки. Затвердження діанових епоксидних смол при кімнатній температурі триває 16 – 20 годин. При використанні деяких прискорювачів фенольного типу реакція відбувається і при зниженій температурі [2, 9, 10]. Затвердження при підвищених температурах сприяє поліпшенню експлуатаційних характеристик утворених полімерів. Для утворення сітчастих полімерів необхідно, щоб молекула аміна містила більше ніж три атоми активного Гідрогену і більше двох аміногруп [14, 17]. Затвердженн епоксидних смол не модифікованими амінами або продуктами їх модифікації, що містять первинні і вторинні аміногрупи перебігає за одним і тим же механізмом:



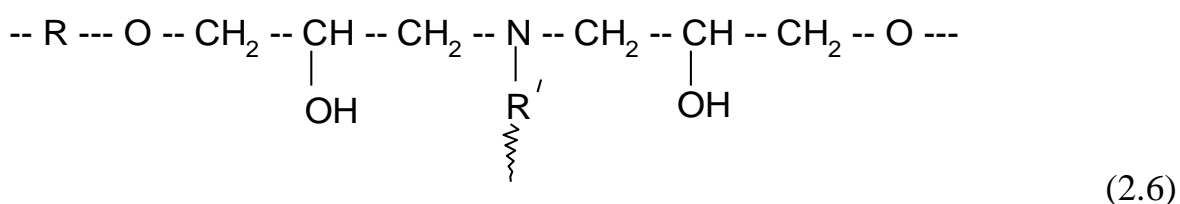
Лінійні аліфатичні ди- і поліаміни відносяться до найбільш доступних [13]. В дану групу входять α, ω -діаміноалкани загальної формули: $H_2N - (CH_2)_n - NH_2$, де ($2 \leq n \leq 12$) і аміни, загальної формули $H_2N - [- (CH_2)_2 - NH -]_n - (CH_2)_2 - NH_2$ ($1 \leq n \leq 14$) – діетилентріамін (ДЕТА), тріетилентетраамін (ТЕТА) інші (див табл. 1.2) [17]. Це переважно низьков'язкі рідини, які досить добре суміщаються з епоксидними смолами, що є основною умовою їх широкого використання. Залежно від будови молекули аміна, вихідної епоксидної смоли і режиму

формування композиту значення температури термічної деструкції знаходиться в межах 60–120⁰С. Полімери, отримані при використанні аліфатичного поліаміну, як затверджувача, характеризуються високою адгезійною здатністю, механічною міцністю, хімічною стійкістю до дії лугів і солей. Але вони мають невисоку кислотостійкість, нестійкість до дії багатьох органічних розчинників. Недоліком аліфатичних поліамінів є токсичність, леткість, подразнююча дія на шкіру. Композиції на їх основі мають невелику тривалість життя (30–40хв), а їх затвердження супроводжується значним саморозігріванням, а максимальна температура при масі біля 400г досягає 230–250⁰С [18]. Це утруднює отримання великогабаритних виробів. Аміни викликають енергійне затвердження, що можливе навіть при кімнатних температурах. Як поліаміни використовують діетилентріамін (ДЕТА), тріетилентетраамін (ТЕТА), тетраетиленпентамін (ТЕПА). Оскільки кожен атом Гідрогену, який розташований біля атома Нітрогену, може приєднати лише одну епоксидну групу, еквівалентна маса становить: (ДЕТА) = 103/5 = 20,6г/моль, (ТЕТА) = 146/6 = 24,3 г/моль, (ТЕПА) = 189/7 = 27,0г/моль [17, 24, 31].

2.2. Вплив природи затверджувача на властивості полімерів

Діанові епоксидні полімери можуть утворюватися за участю амінного та ангідридного зшиваючих агентів, а також за допомогою катіонної гомо-полімеризації тих же епоксидних олігомерів. У всіх цих випадках фрагменти просторової сітки, що містять хімічні вузли будуть мати різну будову [17]:

При амінному затвердженні:



При ангідридному затвердженні:

Процес затвердження може протікати з утворенням гетерополімеру шляхом конденсації молекул епоксидних смол з молекулами поліфункціональних зшиваючих агентів, що містять дві або більше реакційно здатні групи, або з утворенням гомополімера шляхом каталітичної полімеризації по епоксидним групам. Оптимальний вміст отверджувача в композиції може відрізнитися від стехіометричного залежно [24] від технологічних параметрів композицій (в'язкості, теплового ефекту затвердження і вимог, які висуваються до властивостей утворених полімерів. Для отримання сітчатого полімера необхідно [17], щоб молекула аміна містила більше трьох атомів активного Гідрогену і більше двох аміногруп. Затвердження епоксидних смол немодифікованими амінами і продуктами їх модифікації, що містять первинні і вторинні аміногрупи відбуваються згідно одного механізму [25].

В серії досліджень [17, 20, 23], була висунута гіпотеза про наявність двох послідовно протікаючих бімолекулярних реакцій при затвердженні вторинними амінами. Кінцевий етап реакції – перенесення протона від донора до утвореного гідроксилу і протона від аміну до донора. Третинний амін, що утворюється в результаті взаємодії вторинного аміна з епоксидною смолою, може здійснювати каталітичну дію на наступні процеси або залишатися інертним. Реакційна здатність буде залежати від стеричних факторів (доступність Нітрогену) і густини електронів на неусуспільненій електронній парі. Взаємодія третинних амінів з епоксидними групами відбувається в присутності каталізаторів – спиртів, фенолів, води.

Будова затверджувача впливає і на термостійкість епоксидних полімерів. Відомо, що введення в полімерний ланцюг простих етерних зв'язків знижує термостійкість і стійкість до окиснення, тоді, як ланцюги з естерними зв'язками приблизно до 300⁰С майже не окиснюються. Продукти затвердження епоксидних смол амінами можуть також окиснюватися. Все це свідчить про помітний вплив будови молекули затверджувача на фізичні та експлуатаційні властивості епоксидних полімерів. При виборі затверджувача необхідно врахувати такі факти:

1) властивості самого затверджувача і легкість переробки готового композиту (токсичність, температура і тривалість затвердження, в'язкість і життєздатність, тепловиділення і усадка в процесі затвердження і інші технологічні параметри);
2) властивості отриманих полімерів (адгезія до різних матеріалів, деформаційно - міцнісні і діелектричні характеристики, теплостійкість, хімічна стійкість). Вибір затвердувача визначається конкретним призначенням і умовами експлуатації готових виробів [26, 27].

2.3. Кінетичні особливості затвердження епоксидних смол

Систематичні дослідження кінетики затвердження епоксидних зв'язуючих відносяться до 60–70р.р, коли широко розпочали використовуватися термоаналітичні методи аналізу – диференціальний термічний аналіз (ДТА), термогравіметрія (ДТГ), диференціальна скануюча колориметрія (ДСК). Важливим аналітичним методом вивчення механізму затвердження епоксидних смол в залежності від природи і вмісту затверджувача є диференціально-термічний аналіз (ДТА) [37–43].

Принцип ДТА веде відлік з 1887 року, коли Ле Шательє вперше використав цей метод для досліджень глиняних мінералів. Метод ДТА або термічна спектрометрія в наш час широко використовується для дослідження епоксидних композицій. Суть методу ДТА полягає в вимірюванні теплових ефектів, які супроводжують той чи інший фізичний або хімічний процес залежно від температури. Експериментальне вирішення цього питання полягає в нагріванні зразка і еталона з постійною швидкістю і визначення їх температурного градієнта залежно від температури. Перетворення супроводжуються поглинанням тепла (ендотермічні перетворення) або його виділення (екзотермічні). Термічні процеси (хімічні реакції, зміни стану або перетворення фази) супроводжуються завжди більш або менш значними змінами внутрішнього тепловмісту системи.

Суть термічного аналізу в дослідженні кінетики затвердження епоксидних смол полягає в тому, що кількість тепла (dH), яка виділяється пропорційна кількості прореагованого компонента (dm), тобто $dH \approx dm$.

Згідно Борхарду і Даніельсу [43]

$$-\frac{dm}{d\tau} = \frac{m_0}{H_0} \left(C_p \frac{d\Delta T}{d\tau} + K\Delta T \right) \quad (2.9)$$

m_0 – початкова концентрація реагента;

K – термічна константа приладу;

C_p – теплоємність;

ΔT – різниця температур зразка і еталона;

V – об'єм реакційної суміші;

$H\tau$ – кількість тепла, що виділяється за час τ ;

H_0 – максимальна кількість виділеного тепла.

У випадку екзотермічної реакції ДТА–крива набуває вигляду, показаному на рис. 2.1.

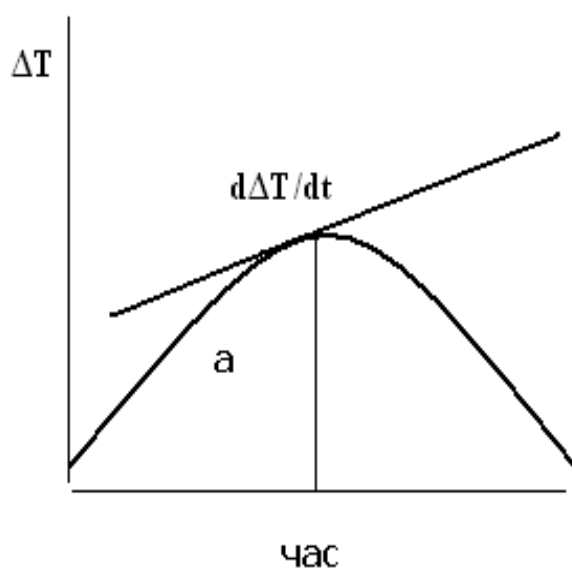


Рис.2.1. Форма ДТА – кривої для екзотермічної реакції

Очевидно, що в процесі нагрівання зразка і еталона тепловміст досліджуваного зразка буде дорівнювати сумі: теплоти dq , що виділяється в процесі реакції, а також теплоті, яке принесене з оточуючого середовища (пічки) за час $d\tau$. Тому рівняння теплового балансу для досліджуваного зразка (1) можна записати:

$$\tilde{N}_{\partial,1} dT_1 = dq + K_1(T - T_1)d\tau \quad (2.10)$$

$C_{p,1}$ – теплоємність зразка;

T_1 – температура зразка;

K_1 – коефіцієнт теплопередачі середовище-зразок;

T – температура печі.

Для еталона (2) рівняння теплового балансу можна записати:

$$\tilde{N}_{p,2}dT_2 = dq + K_2(T - T_2)d\tau \quad (2.11)$$

де $C_{p,2}$ – теплоємність еталона;

T_2 – температура еталона;

K_2 – коефіцієнт теплопередачі середовище-еталон.

При умові: $C_{p,1} = C_{p,2}$ $K_1 = K_2 = K$

І віднімаючи рівняння (2.3.) з рівняння (2.1.) отримуємо:

$$C_p d(\Delta T) = dq - K\Delta T d\tau \quad \text{де} \quad \Delta T = T_1 - T_2 \quad (2.12)$$

$$\text{Звідси: } dq = C_p (\Delta T) + K\Delta T d\tau \quad (2.13)$$

Інтегруючи рівняння 2.12 в інтервалі $\tau = 0 - \infty$ і передбачаючи, що \tilde{N}_δ і K в досліджуваному температурному інтервалі не залежить від температури,

$$\text{отримаємо: } q = C_p (\Delta T_\infty - \Delta T_0) + K \int_0^\infty \Delta T d\tau \quad (2.14)$$

Оскільки $\Delta T_\tau = 0$ і $T_0 = 0$ (в початковому і кінцевих станах температура зразка і еталона рівні), то $Q = K \int_0^\infty \Delta T d\tau$ (2.15)

Де вираз $\int_0^\infty \Delta T d\tau$ являє собою площу ДТА- максимуму, що обмежена ДТА - кривою і базовою лінією (S_{\max}).

Такі теплові ефекти можуть бути виявлені методом диференціально-термічного аналізу. Використання методу ДТА для оцінки теплових ефектів і кінетичних параметрів в досліджуваних процесах базується на тому, що площа обмежена ДТА - кривою пропорційна теплоті, що виділяється в досліджуваному зразку. Таким чином:

$$Q = K S_{(\max)}, \quad (2.16)$$

K – теплова стала приладу (Дж/од. площі);

Q – кількість теплоти (Дж);

S – площа обмежена ДТА- кривою (m^2). Отримане рівняння показує, що площа ДТА – максимуму пропорційна кількості виділеного тепла.

K – теплова стала приладу (Дж/од. площі); Q – кількість теплоти (Дж);

S – площа обмежена ДТА- кривою (m^2).

Отримане рівняння (2.16) показує, що площа ДТА–максимуму пропорційна кількості виділеного тепла. Визначення за допомогою дериватографічної кривої здійснюються перш за все для того, щоб встановити в яку сторону відбувається зміна ентальпії з однієї сторони при хімічних реакціях зв'язаних зі зміною маси (термічна дисоціація), а з другої сторони при фізичних перетвореннях, що не супроводжуються зміною маси.

Детальні відомості по дослідженню кінетики затвердження епоксидних смол методом ДТА наведені в роботі [37]. Автори пропонують використовувати для опису кінетики затвердження рівняння такого виду:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(\frac{Ea}{RT}\right) f(\alpha) \quad (2.17)$$

$$\text{або} \quad \ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = [Af(\alpha)] - \frac{Ea}{RT} \quad (2.18)$$

де Ea – енергія активації;

α – ступінь використання епоксидних груп.

$$\text{Приймаючи, що} \quad f(\alpha) = k(1 - \alpha)^n \quad (2.19)$$

рівняння можна записати

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(-\frac{Ea}{RT}\right) * (1 - \alpha)^n \quad (2.20)$$

На великому експериментальному матеріалі показано, що енергія активації затвердження епоксіолігомерів знаходиться в інтервалі 50–140кДж/моль і залежить від природи епоксидного зв'язуючого і затверджувача [33]. Ця величина для більшості досліджуваних систем близька до одиниці. Це свідчить про те, що затвердження епоксидних смол протікає по механізму реакції першого порядку.

2.4. Закономірності затвердження епоксидних олігомерів при різному співвідношенні смола –затверджувач

Кінетичні параметри і термодинаміка процесу затвердження епоксидних смол в основному буде визначатися типом затверджувача і його вмістом в композиції.

З метою вибору оптимальних співвідношень смола-затверджувач було досліджено вплив вміст нуклеофільних амінних затверджувачів на ентальпію і кінетичні параметри процесу затвердження епоксидних композитів на основі епоксидних олігомерів різного типу.

Експериментальне вирішення цього питання полягало в нагріванні зразка або еталона з постійною швидкістю і визначення їх температурного градієнта в залежності від температури. В якості досліджуваного об'єкта була вибрана епоксидна аліфатична галогензаміщена смола УП-655 з епоксидним числом 22,85 (вміст епоксидних груп 23 мас. ч.) без наповнювача, а також епоксидно – діанова смола ЕД-20 з епоксидним числом 22 (вміст епоксидних груп 21,4 мас. ч.). Затверджувачі – діетилентриамін (ДЕТА), тріетилентетраамін (ТЕТА) поліетиленполіамін (ПЕПА) [44,45].

Стехіометричне співвідношення смола-затверджувач розраховували виходячи з того, що елементарна ланка ДЕТА містить 5 активних атомів Н і тому 1 моль ДЕТА еквівалентний 5 епоксидним групам.

У випадку ПЕПА (поліетиленполіаміну) $H_2N - (CH_2)_n - NH - (CH_2)_n - NH_2$ його елементарна ланка також містить 5 активних атомів Н. Тому 1 моль ПЕПА може взаємодіяти з 2,5 моль епоксидних груп. В 100г ПЕПА міститься $25:14=1,79$ г-екв N або $1,79 \cdot 5=8,9$ моль активного водню.

Тому при взаємодії з однією епоксидною групою витрачається 1 атом Н і тому 1 моль ПЕПА еквівалентний 5 епоксидним групам. Для того, щоб 100г ПЕПА було еквівалентне 8,9 моль активного Н потрібно взяти:

100г смоли — 0,54 моль епок. груп

x г смоли — $2,5 \cdot 1,79$ моль епок. груп

$x = 828,7$ г смоли % ПЕПА = $100:828,7 \cdot 100 = 12\%$.

Вимірювання проводили в атмосфері аргону або азоту та на повітрі при використанні платинових та корундових тиглів. За даними диференційного термічного та гравіметричного аналізу визначали температуру екстремумів, які відповідають змінам маси в залежності від температури. За ТГ– кривою, формула $(\frac{\Delta m}{m} \cdot 100\%)$, визначали відносну втрату маси зразка при фіксованій температурі.

В процесі досліджень одночасно фіксувалось 4 параметри:

- 1) *T*- крива – зміна температури зразка в часі;
- 2) *ДТА*-крива – що фіксує різницю температур зразка і еталона;
- 3) *TG* -крива – зміна маси зразка в процесі нагрівання;
- 4) *DTG* - крива швидкості зміни маси зразка [46].

Кількісну оцінку *ДТА* кривої практично виконують так, що поряд з дослідженим матеріалом реєструють і криву *ДТА* сполук з відомою теплотою перетворення, і на основі відношень площ, обмежених максимумами кривої досліджуваної проби і калібрувальної кривої виводять величину вимірювання ентальпії при дослідженому перетворенні. Через калібрування можна визначити зміну площі по кривій *ДТА*, що викликане зникненням або утворенням теплоти в 1 Дж. Кінетичні параметри реакції, що дають поштовх для кривих *ДТА* можуть бути точно визначені шляхом аналізу кривих (нахил, висота, площа) [47–49].

2.5. Вплив природи затверджувача на процес затвердження епоксидних композитів

Важливим аналітичним методом вивчення механізму затвердження епоксидних олігомерів в залежності від природи і вмісту затверджувача є диференційно - термічний аналіз (*ДТА*) [42– 44, 51].

Метою даної роботи стало вивчення методом *ДТА* впливу затверджувачів різної природи на кінетику формування епоксидних полімерних композитів на основі галогензаміщеної епоксидної смоли УП– 655 та діанової ЕД– 20 та вибір на цій основі оптимальних співвідношень смола– затверджувач. Хімічна структура і характеристики вихідних речовин наведені в таблицях 2.1 і 2.2.

Таблиця 2.1

Елементарні ланки амінних затверджувачів

Затверджувач	Формула
Діетилентріамін (ДЕТА)	$(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NH}$
Тріетилентетраамін (ТЕТА)	$\begin{array}{ccccccc} & \text{H} & \text{H} & & \text{H} & \text{H} & & \text{H} & \text{H} \\ & & & & & & & & \\ \text{H}_2\text{N} & - \text{C} & - \text{C} & - \text{NH} & - \text{C} & - \text{C} & - \text{NH} & - \text{C} & - \text{C} & - \text{NH}_2 \\ & & & & & & & & \\ & \text{H} & \text{H} & & \text{H} & \text{H} & & \text{H} & \text{H} \end{array}$ $[\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2]_2$
Поліетиленполіамін (ПЕПА)	$\begin{array}{ccccccc} & \text{H} & \text{H} & & & & \\ & & & & & & \\ \text{H}_2\text{N} & - \text{C} & - \text{C} & - \text{NH} & - \text{H} & & \\ & & & & & & \\ & \text{H} & \text{H} & & & & \end{array}$ $\text{H}_2\text{N} \left[- \text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH} - \right]_n \text{NH}_2$

Таблиця 2.2.

Фізико-хімічні характеристики епоксидної смоли марки УП-655, ЕД-20 та затверджувачів [19, 21, 22, 24, 30].

Характеристики	Епоксидний олігомер УП-655	Епоксидний олігомер ЕД-20	Затверджувач		
			ПЕПА	ДЕТА	ТЕТА
Молекулярна маса	371	380-400	230-250	103,2	146,24
Вміст епоксидних груп, %	23	19,9-22,0			

Епоксидне число	22,85	21,4			
Густина, ρ , г/см ³	1,138	1,246	1,05	0,980	0,98
В'язкість, η , Па·с	250-350	13– 20	0,9	0,7	0,47
Вага в еквівалентах активного Н, г/екв			19,5– 22,0	21	24
Зовнішній вигляд	низьков'язка рідина світло-жовтого або коричневого кольору	В'язка, прозора жовтувата рідина, без видимих механічних включень і слідів води	темна однорідна рідина з різким запахом, гігроскоп пічна	безбарвна гігроскопічна рідина з аміним запахом	безбарвна, їдка з різким запахом рідина, маловязка

Дослідження проводилися з використанням дериватографа Q-1500D виробництва Угорщини в інтервалі температур 298–523К згідно [44–45]. Вміст затверджувачів змінювався в інтервалі 6–20% мас. Дослідження проводили при швидкості нагріву 5К/хв. Маса зразка не перевищувала 1,0г. Змішування проводилося при кімнатній температурі.

Процес формування і властивості епоксидних композитів визначаються кінетичними параметрами їх затвердження, типом затверджувача і його вмістом в композиції [45–48]. На рис.2.2–2.4 наведені ДТА-криві для досліджуваних систем епоксидна смола – затверджувач (ПЕПА, ТЕТА, ДЕТА) при різному вмісті останніх. На отриманих ДТА-кривих (рис.2.2–2.4) чітко фіксується екзотермічний максимум в інтервалі температур 88–100⁰С у випадку ПЕПА і ТЕТА, а також 63–66⁰С для ДЕТА. Висота піка залежить від природи і вмісту затверджувача. Збільшення вмісту затверджувача приводить до зростання швидкості тепловиділення і кількості теплоти, що виділилась. Положення екзотермічного максимуму при цьому зміщується в область вищих температур. Форма ДТА-кривих, отриманих в присутності різних затверджувачів дещо відрізняється. У випадку ПЕПА відмінність проявляється у значному збільшенні висоти піку і зменшенні його ширини.

Спостерігається суттєве зниження екзотермічного процесу в ряді ПЕПА – ТЕТА – ДЕТА і зміщення максимуму тепловиділення в область більш низьких температур. На основі отриманих даних розраховували теплоти реакцій

затвердження композиції і кінетичні константи швидкості тепловиділення (табл.2.1)

Рис.2.2. ДТА- криві процесу затвердження епоксидно – аміної композиції при різному вмісті ПЕПА: 1–8%, 2–10%, 3–16% [52].

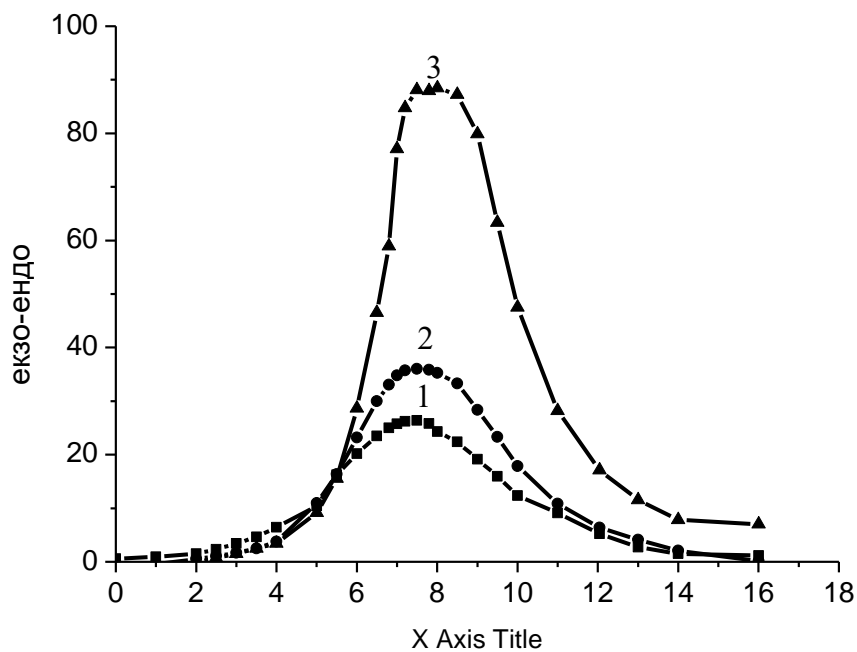


Рис.2.3. ДТА–криві процесу затвердження епоксидно-аміної композиції при різному вмісті ТЕТА: 1–8%, 2–10%, 3–16%.

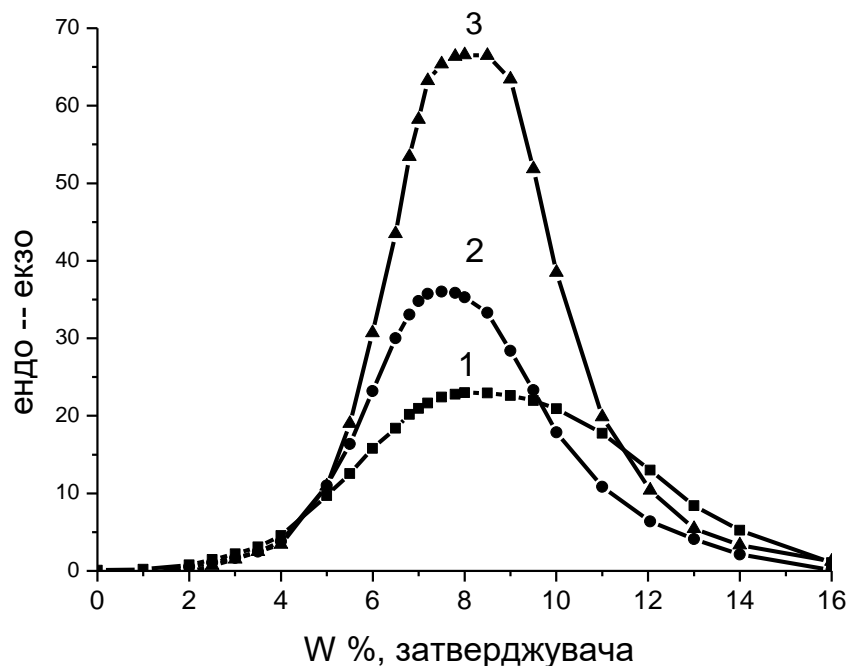


Рис.2.4. ДТА–криві процесу затвердження епоксидно-амінної композиції при різному вмісті ДЕТА: 1–8%, 2–10%, 3–16%.

Наші дослідження показали, що введення ДЕТА до складу епоксидного композиту приводить до зменшення теплового ефекту затвердження, порівняно з ПЕПА і ТЕТА, можливо за рахунок невеликої реакційної здатності амінних груп. Як видно з рис.2.3, наявність ТЕТА не викликає істотних змін в формі ДТА-кривих в порівнянні з затверджувачем ПЕПА. Екзотермічний максимум незначно зміщений в область високих температур і розміщений нижче максимуму, характерного для композицій, що містять затверджувач ПЕПА. Обробка одержаних результатів дозволила встановити, що в присутності ТЕТА тепловий ефект і ентальпія реакції також знижуються, хоча ця тенденція менш виражена в порівнянні з ДЕТА затверджувачем [53, 54]. Це можна пояснити тим, що ТЕТА має в своєму складі менше число третинних аміногруп, порівняно з ПЕПА, тому затверджувальна здатність його менша, особливо при кімнатних температурах.

Як видно з даних таблиці 2.1, зростання вмісту ПЕПА спричинює збільшення теплового ефекту та ефективної константи швидкості. Порівняння

отриманих значень теплових ефектів з розрахованими для реакції епоксид – амін ($\Delta H=96-105$ кДж/ моль) показує, що при вмісті ПЕПА меншому за стехіометричне, значення теплового ефекту взаємодії епоксіолігомера з затверджувачем нижче за теоретичне і становить 30–46 кДж/моль епоксидних груп.

В той же час надлишок ПЕПА приводить до підвищення ΔH затвердження до 147кДж/моль. Можна передбачити, що за надлишку ПЕПА, окрім реакції епоксид – амін, паралельно можуть відбуватись реакції, пов'язані із взаємодією затверджувача з функціональними групами, які утворюються в процесі затвердження. Наявність такої взаємодії, різко збільшує ступінь зшивання полімеру і обмежує рухливість фрагментів полімерного ланцюга [32, 33, 35]. При підвищенні вмісту затверджувача (більше за 18% мас.) ПЕПА може виступати як прискорювач процесу затвердження, про що свідчить зростання константи швидкості процесу особливо в області більш високих температур (343–353К).

Таблиця 2.1

Кінетичні параметри затвердження аміно-епоксидної композиції при різному вмісті затверджувачів за температури 343К [52, 53].

Затверджувач	W,(%)	K (с ⁻¹)•10 ⁻²	E _a кДж/моль	ΔH , кДж/моль.е.г.	Q, Дж/гК
ДЕТА	6	5,06	69,24	46,07	45,23
	8	5,87	66,12	48,87	56,12
	10	6,02	64,22	56,75	65,56
	12	6,07	68,98	59,12	66,23
	14	6,23	65,12	65,98	60,76
	16	6,21	72,45	53,87	57,45
	18	7,05	77,12	45,97	48,34
	20	7,23	78,25	37,97	38,23

ТЕТА	6	5,45	54,67	55,98	90,16
	8	5,87	52,67	47,98	94,13
	10	6,02	50,18	54,54	95,23
	12	6,24	62,12	67,12	116,45
	14	6,28	66,16	66,98	100,34
	16	6,83	70,18	61,09	98,27
	18	7,87	72,56	55,65	88,18
	20	8,23	73,16	33,33	80,12
ПЕПА	6	7,03	75,45	30,64	92,13
	8	7,48	73,41	39,81	191,64
	10	7,52	71,81	46,50	113,16
	12	7,09	77,56	60,13	230,22
	14	7,14	83,44	78,19	303,96
	16	5,73	86,22	114,59	519,33
	18	6,50	88,69	126,78	409,70
	20	7,81	95,57	147,11	309,99

Відмінності в значеннях теплових ефектів при використанні різних співвідношень затверджувача можна пояснити недостатнім ступенем конверсії епоксидних груп, що не перевищує 60%. Це узгоджується з літературними даними, що вказують на те, що ступінь конверсії епоксидних груп, навіть при глибокому затвердженні не перевищує 80 – 90% [16].

Для розрахунку константи швидкості реакції затвердження використовували початкові ділянки ДТА–кривих. На графіку поданої залежності $\Delta H = f(\% \text{ПЕПА})$ (рис.2.5) можна виділити дві прямолінійні ділянки: 1) вміст ПЕПА (6– 12%) і 2) і (12–20%).

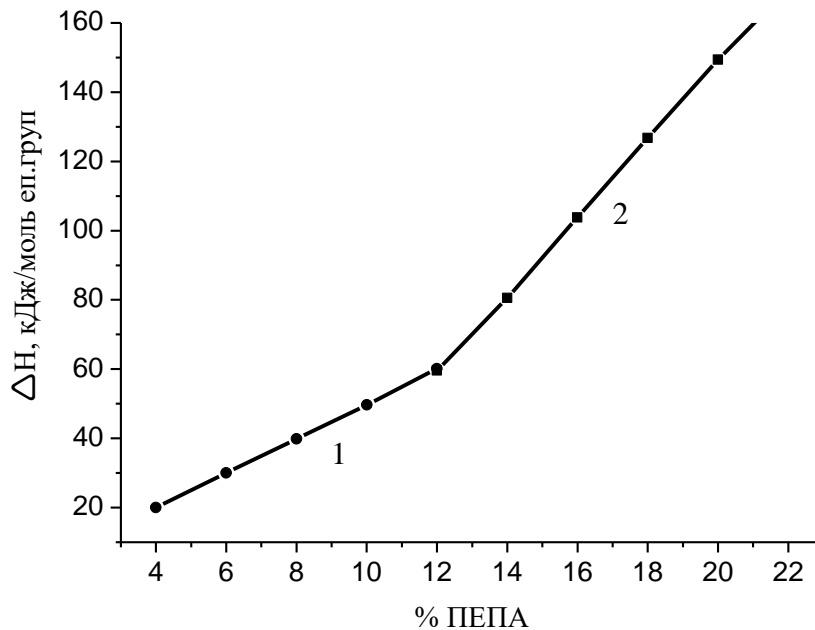


Рис. 2.5. Залежність ентальпії затвердження від від вмісту ПЕПА

Згідно отриманих даних при вмісті затверджувача 12–14% відбувається зміна нахилу отриманих залежностей, що відповідає вмісту затверджувача близькому до стехіометричного.

Встановлено, що константа швидкості реакції затвердження при фіксованому вмісті затверджувача в усіх випадках зростає при 6% від $1,23 \cdot 10^{-2}$ (T=323K) до $1,34 \cdot 10^{-1}$ (T=353K), при 18% від $3,14 \cdot 10^{-3}$ (T=323K) до $1,3585 \cdot 10^{-1}$ (T=353K). Але залежність константи швидкості реакції затвердження від вмісту затверджувача досить складна. При низькому вмісті ПЕПА (до 10%) константа швидкості майже не залежить від вмісту затверджувача, а спостерігається зниження енергії активації процесу. Причому, така тенденція характерна для всієї області досліджених температур. Зі зростанням частки затверджувача константа швидкості реакції отвердіння дещо знижується. Наприклад, при 343K і 6% ПЕПА, константа швидкості $k=7,03 \cdot 10^{-2} \text{c}^{-1}$, а при 18% ПЕПА $k=6,5 \cdot 10^{-2} \text{c}^{-1}$ відповідно. При такому складі композиції спостерігається збільшення ефективної константи швидкості (мал. 2.5) і зниження енергії активації процесу (табл. 2.1). Внаслідок цього, при надлишку затверджувача, спостерігається зменшення

ефективної константи швидкості і зростання енергії активації процесу затвердження E^* .

Таким чином, дані про швидкість тепловиділення, представлені згідно рівнянь 2.18, 2.20 дозволяють одночасно визначати порядок реакції і енергію активації. В роботі [46, 48, 50, 52] подані загальні відомості про кінетичні параметри затвердження епоксидних композицій, що одержані методами ДТА і ДСК. Показано, що енергія активації затвердження епоксидних олігомерів знаходиться в інтервалі 50–140 кДж/ моль і залежить від природи епоксидного зв'язуючого, затверджувача, їх співвідношень і інших факторів. В роботі [40] подані дані, які показують вплив швидкості нагрівання, а також глибини перетворення на кінетичні параметри затвердження епоксидних смол під дією амінних затверджувачів. Автори передбачають, що це пов'язане з впливом різних реакцій на процес затвердження. На думку А. Шіралді [42] вплив умов затвердження на кінетичні параметри є наслідком неоднозначності кінцевого стану системи. Особливо це суттєво для умов диференціальної калориметрії, коли залежно від температури можливі різні механізми затвердження.

Властивості кінцевих продуктів є функцією не тільки ступеня витрачення епоксидних груп, але і буде залежати від впливу вторинних процесів. В роботі [40] автор передбачає новий підхід до вивчення кінетики затвердження епоксидних зв'язуючих, що полягає в дослідженні ДТА-зразків, що були попередньо затверджені в ізотермічних умовах, протягом певного періоду. В цих умовах досягається однозначність кінцевого стану системи:

$$\frac{Q(\tau)}{Q_0} = 1 - \alpha \quad (2.21)$$

$Q(\tau)$ – кількість теплоти, що виділяється в процесі ДТА.

Q_0 – загальна кількість теплоти

α – ізотермічний ступінь затвердження, що є функцією витримки зразка в ізотермічних умовах.

В ряді робіт [40, 50] розвинутий феноменологічний підхід до опису кінетики затвердження реакційноздатних олігомерів, що враховують ефекти взаємного

накладання автоприскорення і автосповільнення. Враховуючи це процес затвердження може бути описане рівнянням:

$$\frac{d\alpha}{dT} = K(1-\alpha)^{n-1}(1+c\alpha)(1-\zeta\alpha) \quad (2.22)$$

α – ступінь перетворення, ζ – константа автосповільнення;

K – кінетична константа, n – порядок реакції;

c – константа автоприскорення.

Визначаючий вплив на кінетику і механізм затвердження епоксидних смол є введення в систему речовин, що мають електро-протондонорні властивості, які здатні (каталізувати) процес затвердження [32, 37, 55–57, 58]. Введення цих речовин приводить, як правило, до істотного зниження енергії активації бруто-процесу, збільшенню швидкості і глибини затвердження. В ряді випадків введення каталізатора приводить до зниження кінетичного порядку реакції [40].

РОЗДІЛ 3. ВПЛИВ НАПОВНЮВАЧІВ НА ПРОЦЕС ПОЛІМЕРИЗАЦІЙНОГО ОТРИМАННЯ ЕПОКСИДНИХ КОМПОЗИТІВ

Розвиток промисловості вимагає створення нових полімерних матеріалів із наперед заданими властивостями, у першу чергу, з підвищеною міцністю, твердістю і теплопровідністю, тепло- і термостійкістю, а також низькою собівартістю. Полімерні композити здатні задовольняти вимоги до матеріалів, які володіють комплексом необхідних функціональних властивостей. Епоксидні полімери є основою для створення перспективних композитних полімерних матеріалів, тому закономірності їх формування є об'єктом всебічного вивчення [59, 60]

Невідемним компонентом, що використовується в промисловості епоксидних компаундів є органічні або мінеральні наповнювачі, що являють собою волокнисті армовані матеріали або високодисперсні порошки. Наповнювачами полімерних матеріалів можуть бути будь-які речовини, що зберігають твердий стан в звичайних умовах і в процесі їх введення в полімер. Введення наповнювача викликає зміни всіх властивостей полімерного матеріала, поліпшуючи або погіршуючи їх показники в порівнянні з вихідним полімером [58, 61, 62].

Наповнення є одним з найбільш поширених способів фізичного модифікування полімерів з метою надання їм специфічних властивостей (теплостійкості, механічної міцності, зменшення усадки, абразивної здатності, магнітної сприйнятливості). Наповнення епоксидних полімерів (на стадії їх затвердження) дає змогу одержати композитні матеріали з певними фізико-механічними, технологічними та експлуатаційними характеристиками [60–62].

Наповнювачі завжди відігравали важливу роль у виробництві полімерних матеріалів. Наповнення дозволяє значно зменшити об'єм використовуваних полімерів і поліпшити властивості матеріалів на їх основі.

Наповнювачі – це тверді речовини, які додаються до полімерів або мономерів у достатньо великих кількостях (більше за 5%). Вибір наповнювачів визначається насамперед розмірами та формою його частинок, їхнім розподілом за дисперсністю, а також характером їх упакування. Наповнювачами служать тверді матеріали органічного і неорганічного походження. Вони надають пластмасам міцності, твердості, теплостійкості, а також деяких спеціальних властивостей, наприклад антифрикційні або, навпаки, фрикційні. Крім того, наповнювачі знімають усадку при пресуванні. [63].

Наповнювач розподіляється в полімерній матриці з утворенням різних структур: матричної, статистичної, орієнтованої, стоїстичної. Крім того, частинки наповнювача можуть розподілятися між гранулами або глобулами полімера. Всі структури, крім матричної, можна зустріти в реальних полімерних матеріалах, тоді як матрична властива нанорозмірним полімер-полімерним композитам [63]. Найважливішою характеристикою системи полімер-наповнювач є середня відстань між частинками; яка на думку багатьох авторів і буде визначати їх властивості [51, 58, 61].

Більшість традиційних дисперсних наповнювачів являють собою мінерали, які добувають зі скельних порід або руд (з каменю) і відповідною обробкою перетворюють у порошки. При цьому подрібнення відбувається нерівномірно, і частинки наповнювачів мають, як правило, неправильну форму. Деякі наповнювачі (осаджені силікати, кальцій карбонат) мають більш правильну форму. Багато типів наповнювачів містять частинки різної форми. Хімічний склад є основною характеристикою наповнювачів, що у більшості випадків і зумовлює можливість їх застосування. Особливе значення має реакційна здатність наповнювачів, що є властивістю, яка тісно зв'язана з їх хімічним складом.

До ідеального наповнювача висуваються особливі вимоги, які дуже важко поєднати в одному наповнювачі: висока міцність, хороші фізико-механічні властивості, низьке водопоглинення, хороша змочуваність, відсутність шкідливих домішок, невисока вартість, висока хімічна стійкість і термостійкість, негорючість, можливість надати будь-яку форму і розміри частинок. Наповнювачі

повинні дуже добре суміщатися з полімером або диспергуватися в ньому, утворюючи однорідні композити. Вони не повинні змінювати свої властивості при зберіганні, обробці і експлуатації. Для досягнення необхідних властивостей полімера можуть використовуватися одночасно декілька наповнювачів. Інколи використовують наповнювачі різного складу і форми. Підбираючи відповідні наповнювачі можна регулювати хімічну стійкість, теплостійкість, тепло- і електропровідність і інші характеристики композиційних полімерних матеріалів [64–67]. При використанні твердих наповнювачів різної природи (полімери, метали, кераміка) і структури вдається одержати велику кількість різноманітних властивостей матеріалу. Як наповнювачі полімерних композитів можна використовувати практично будь-які природні і штучні матеріали, після відповідної обробки та надання їм необхідної форми, структури і розмірів матеріалу.

Експлуатаційні властивості епоксидолігомерів значною мірою залежать від хімічної будови вихідних компонентів, міцності зв'язків, що утворюються при затвердженні тощо [64].

Введення наповнювачів у епоксидні смоли супроводжується зміною комплексу властивостей одержаного полімера: підвищується його механічна міцність, поверхнева твердість, зростає теплостійкість. Однак, змішування високодисперсних наповнювачів і полімерів завжди супроводжується певними труднощами. Відсутність інтенсивної взаємодії призводить до того, що дисперсність частинок наповнювача в полімері стає меншою від дисперсності вихідного наповнювача внаслідок агрегації частинок. В такому випадку активність наповнювача знижується або взагалі не проявляється [68, 69].

Тому активація, або поверхнева модифікація наповнювача призводить до підвищення змочуваності частинок наповнювача, до покращення їх розподілу у полімерному дисперсному середовищі. Таким чином, можна вирішити одне з найбільш важливих завдань хімії наповнених полімерних матеріалів – введення у полімери максимальної кількості наповнювача (одержання високонаповнених систем) [65]. Хімічна модифікація частинок наповнювача дозволяє одержати на їх

поверхні органічні функціональні групи [70, 71]. Для епоксидних полімерів особливий інтерес як наповнювачі становлять дисперсні матеріали з реакційно-здатними аміногрупами на поверхні [70].

Введення різноманітних наповнювачів в полімерну матрицю дає можливість отримати композити зі специфічними електричними, термічними та механічними властивостями. Причому, структурна організація наповнювача в такому композиті є основним з ключових факторів, що відіграє вирішальну роль у досягненні необхідних характеристик. Відповідно, можливість ціленапрявленого регулювання процесу формування фази наповнювача в полімерній матриці дає можливість створювати композити зі специфічними, наперед заданими або регульованими властивостями. На сьогоднішній день використання матеріалів на основі полімерів (в тому числі епоксидних смол) з різноманітними наповнювачами є дуже актуальним завдяки поєднанню в таких поліфункціональних матеріалах властивостей як полімерної матриці, так і наповнювача. Це зумовлює їх широке використання в різноманітних галузях науки та техніки. Проте введення наповнювачів в полімерну матрицю, окрім надання матеріалу корисних властивостей, супроводжується рядом проблем, які потребують дослідження та вирішення [70, 71].

3.1. Класифікація наповнювачів

Наповнювачі можна класифікувати за різними ознаками:

- за агрегатним станом (рідкі, тверді, газоподібні);
- за походженням (неорганічні та органічні, полімерні);
- способом отримання (рослинні, синтетичні, мінеральні);
- за розмірами, формою частинок, та їх структурою наповнювачі поділяються на 4 види:
 - дисперсні (порошкоподібні);
 - волокнисті (волокна, нитки, жгути);
 - листові (плівкові) із заданою структурою (тканини, папір, сітки, плівки);

– об'ємні (каркасні) з безперервною трьохвимірною структурою).

3.1.1. Дисперсні наповнювачі

Дисперсні наповнювачі (див рис.3.1–3.2) – найбільш поширений вид наповнювачів для полімерних композиційних матеріалів (ПКМ) [68, 69]. Це порошкоподібні органічні та неорганічні речовини, з розмірами частинок від 2 до 300нм. Їх вміст становить 70-80% від маси композиту. Основними вимогами, які висуваються до дисперсних наповнювачів є сумісність з іншими полімерами, добре в них диспергування і хороша змочуваність, нездатність до агломерації частинок, однорідність розмірів, а також невисока вологість [73].

До дисперсних наповнювачів відносять порошкоподібні метали та їх оксиди (алюмінію, заліза, свинцю, титату, цинку, цирконію), а також різноманітні солі (сульфати, сульфіді, фториди). Їх використовують лише для надання полімерним композитам спеціальних властивостей (хімічна стійкість, теплопровідність, біологічна стійкість). До найбільш поширених порошкоподібних наповнювачів органічного походження відносять деревну муку і вуглеводневі матеріали (сажа, графіт, кокс) [71, 72].

Особливий інтерес становлять металонаповнені полімери, де наповнювачами виступають метали [70, 72]. Металонаповнені полімери одержують змішуванням металічних порошоків з частинками сферичної або чешуйчастої форми, а також металічних волокон з полімерним зв'язуючим [33, 34].

Металонаповнені полімери характеризуються підвищеною тепло- і електропровідністю. Зв'язок між наповнювачем – металом і полімером може мати як чисто фізичний характер, так і характер хімічної взаємодії. Перенесення струму в таких полімерних системах здійснюється за рахунок утворення частинками наповнювача ланцюгових структур [74–77]. Досить цікавим є факт існування полімерних систем, які складаються з полімера і наночастинок металу, які не вводяться у полімер попередньо, а формуються в його середовищі [21, 35].

Такі металополімери мають високу електропровідність і магнітну сприйнятливість.

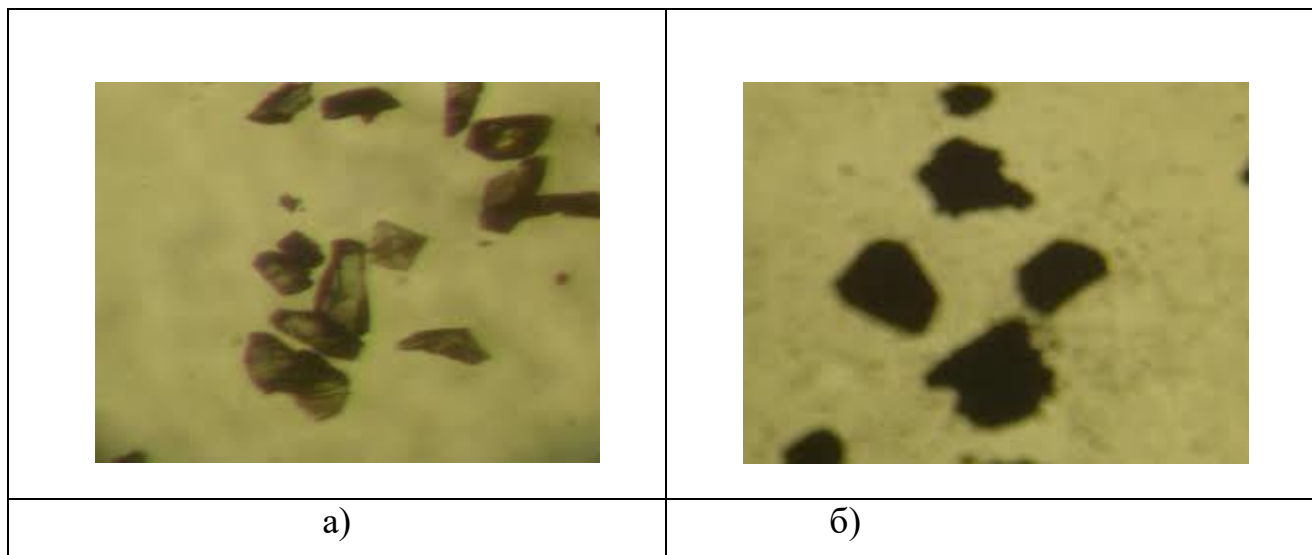


Рис. 3.1. Зовнішній вигляд дисперсних наповнювачів (збільшення – 100х): а – карбід кремнію; б – лускатий графіт.

Металеві порошки, як наповнювачі, мало впливають на міцнісні характеристики наповненого матеріалу, дозволяють в широких межах змінювати тепло-і електропровідність, теплоємність, магнітні характеристики, а також надавати утвореним матеріалам низку нових властивостей: захист від електронного і проникаючого випромінювання, зміну горючості і міцності (рис.3.2) [72].

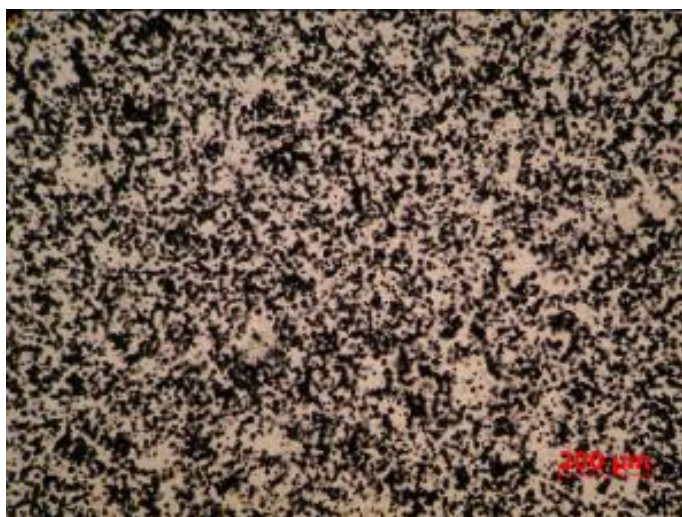


Рис. 3.2. Полімерний композит на основі силіконової смоли з наповнювачем феромагнітним нікелем.

В якості рослинних наповнювачів використовують подрібнену лузгу соняшника, рисове лушпиння, курудзяні качани, стебла цукрової тростини і інші відходи сільськогосподарського виробництва після висушування та подрібнення.

Магнітні наповнювачі (барій та стронцій оксиди) – особлива група наповнювачів, які використовуються для надання полімерним композитам магнітних властивостей. Для надання хімічної стійкості ПКМ використовують порошкоподібні полімерні наповнювачі (ПВХ, поліетилен, ПММА).

Поряд з мінеральними дисперсними і волокнистими наповнювачами широко використовують полімерні наповнювачі [78]. Перед мінеральними наповнювачами вони мають ряд переваг: підвищену ударну міцність, меншу густину, підвищену водостійкість. Крім того, коефіцієнти термічного розширення полімерних наповнювачів і полімерної матриці дуже близькі, що створює додаткове зміцнення наповненої системи в результаті термічної напруги. Це можна спостерігати на прикладі посилення каучуків термо- і реактопластами.

Особливістю взаємодії полімер-наповнювач і полімер-матриця є можливість утворення хімічних зв'язків між поверхнею мінерального наповнювача і зв'язуючого внаслідок перебігу: 1) процесів механодеструкції при змішуванні; 2) передачі ланцюга на полімерний наповнювач при полімеризації; 3) участі функціональних груп наповнювача в процесах зшивання або вулканізації.

3.1.2. Нанонаповнювачі

Сьогодні розвиток нанотехнологій та виготовлення нових наноматеріалів стимулює істотні зміни у машинобудуванні, оптоелектроніці, мікроелектроніці, автомобільній промисловості, а також сільському господарстві, медицині та екології [79, 80]. Надмолекулярна хімія вже створює ще більш досконалі матеріали – молекулярні нанокомпозити.

Одним з важливих напрямків, (що розвивається в різних лабораторіях) – синтез "розумних" полімерних наноматеріалів. У його основі лежить молекулярне розпізнавання та впорядкування складових елементів: полімерна матриця – наноаповнювач з наступним самозбиранням функціональних надмолекулярних структур за рахунок слабких нековалентних взаємодій: Ван-дер-Ваальсових і електростатичних сил, водневих зв'язків і т.д. "Розумні" матеріали чутливі до різних зовнішніх впливів – хімічного складу навколишнього середовища, змін температури і тиску, електричного або магнітного поля. А тому, вони знаходять широке практичне застосування [81].

Підвищення характеристик полімерних композиційних нанокомпозитів досягають шляхом введення у епоксидний зв'язувач часток різної хімічної природи і розміру. Також відомо [82–85], що основні фізичні та хімічні властивості змінюються, коли розміри добавок коливаються в нанометричному діапазоні. Тому дослідження протікання фізико-хімічних процесів при формуванні композитних матеріалів після введення у епоксидний зв'язувач нанодисперсних часток з подальшим дослідження їхніх властивостей є актуальним завданням полімерного матеріалознавства.

Зважаючи на те, що нанонаповнювачі мають високу собівартість, перспективними є саме ті напрямки застосування композиційних наноматеріалів у яких їх можна використати в «гомеопатичних» дозах» [86–88]. Але доцільним є використання дешевих нанонаповнювачів. Водночас при формуванні композитів і покриттів на їх основі значну увагу приділяють властивостям компонентів, які вводять у епоксидний зв'язувач. Окрім форми, розміру частинок нанонаповнювача не менш важливим є його склад, який і визначає його хімічну активність.

Зростання інтересу до вивчення полімерних нанокомпозитів, як нового класу полімерних матеріалів, пояснюється тим, що вони мають кращі фізико-механічні властивості (експлуатаційні, у тому числі й антикорозійні), порівняно з ненаповненими. З фундаментальної точки зору нанорозмірні аповнювачі мають велику питому поверхню, з якою взаємодіють полімерні ланцюги. Тому, сучасні

дослідження спрямовані на удосконалення методів синтезу нових гібридних матеріалів і відповідно властивостей утворених полімерних нанокомпозитів [82–85]. Покращення фізико-хімічних характеристик (утвореного полімера відбувається вже при введенні невеликої кількості наповнювача (1–5%) [79–81].

В якості нанопоповнювачів виступають фулерени, нанотрубки, графіт, а також наноалмаз, які відзначаються поліпшеними фізико-хімічними та механічними властивостями, що дозволяє покращувати характеристики композитів навіть при введенні часток за незначного вмісту (рис 3.3 – 3.5).

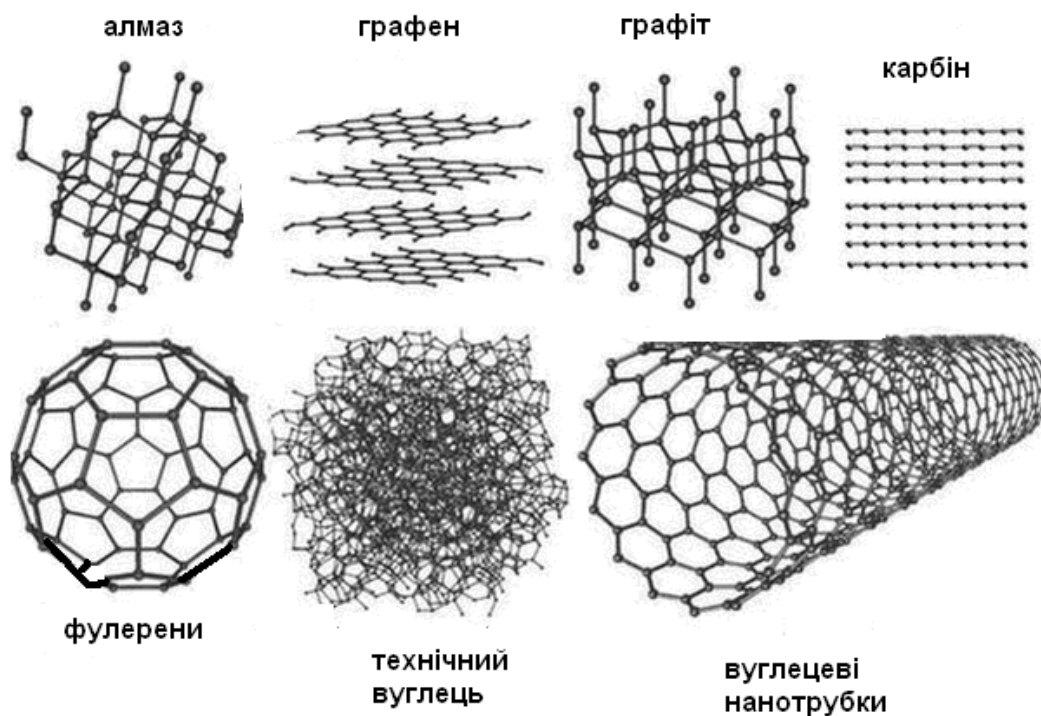


Рис 3.3. Приклади нанопоповнювачів



Рис 3.4. Зовнішній вигляд наноалмазів



Рис 3.5. Приклад нанографіту

Наноповнювачі можна умовно поділити на активні та пасивні. Активні нанонаповнювачі – адитиви нового покоління. Природа дрібнодисперсних порошків нанорозмірів і систем з їх складом значно відрізняється від наповнювачів мікро- та макророзмірів. Введені у полімерну матрицю нанонаповнювачі суттєво змінюють взаємодію макромолекул одна з одною, їх конформацію і упаковку, що призводить до зміни реології.

Інертні нанонаповнювачі, почали широко використовуватися лише за останні кілька років. Це стало можливо з розробкою революційно простого і високоефективного способу отримання дешевих нанонаповнювачів мінеральної природи.

Полімерна матриця і мікророзмірні наповнювачі сполучені один з одним за допомогою слабких міжмолекулярних сил, тому хімічний зв'язок утворюється рідко.

Нанокompозити – унікальні матеріали, вони відрізняються від макро- та мікрокомпозитів граничною поверхнею розділу наповнювач – матриця, великою об'ємною часткою міжфазної границі та малою середньою відстанню між частинками наповнювача. Якщо армуючий матеріал в композиті диспергований на молекулярному рівні (рівень нанометра), взаємодіючи з полімерною матрицею за допомогою хімічних зв'язків, то можна очікувати значного поліпшення механічних властивостей матеріалу або появи несподіваних нових властивостей. Створення полімерних нанокompозитів, модифікованих введенням наночастинок, зокрема функціональних, забезпечує зміну надмолекулярної полімерної структури матриці та значно покращує експлуатаційні характеристики. Перевага нанорозмірних наповнювачів порівняно з мікророзмірними в тому, що навіть їх незначний вміст, призводить до значної зміни властивостей композиту. Аналізуючи літературні дані можна зробити висновок про те, що незначна кількість модифікуючої нанорозмірної добавки суттєво, іноді на порядки покращити фізико-хімічні та експлуатаційні властивості утворених полімерів [86–88].

Використовуючи традиційні мікророзмірні наповнювачі, можна оптимізувати властивості композитних матеріалів, але при цьому вміст наповнювача, зазвичай, складає 10–70%, що супроводжується високою густиною композиту і високою вартістю наповненого матеріалу. Крім того, модуль пружності і міцність композитів часто не узгоджуються з високою в'язкістю руйнування [89].

Останнім часом широко досліджують нанокompозитні полімерні електроліти, оскільки вони є перспективними матеріалами для створення хімічних джерел струму. Як відомо, що ведення нано наповнювачів у полімерну матрицю призводить до зниження її ступеня кристалічності [90]. Це відбувається завдяки стеричним перешкодам, які створює розвинена поверхня наповнювача що

призводить до зниження рухливості полімерних ланцюгів. Саме тому для зниження кристалічності, а отже для збільшення провідності полімерних електролітів до його складу вводять нанонаповнювачі.

На сьогодні електропровідні полімерні нанокомпозити на основі полімерів та вуглецевих нанотрубок (ВНТ) є предметом широкого вивчення і привертають значну увагу науковців завдяки тому, що вони мають високу електропровідність, володіють високою діелектричною проникністю, при критичній концентрації нанонаповнювача [91, 92].

Така особливість цих нанокомпозитів дає можливість використовувати їх як електроактивні полімери, запірні діелектрики для польових транзисторів, діелектрики для накопичувальних конденсаторів.

Одним із шляхів отримання нових матеріалів для електрооптичних, сенсорних пристроїв та альтернативних джерел енергії є синтез полімерних композитів з включеннями напівпровідникових частинок органічної чи неорганічної природи з використанням технологічно простих, безпечних, енергозберігаючих технологічних рішень та матеріалів, зокрема, за відсутності вакуумних технологій [79–81].

Основними перспективними типами нанонаповнювачів є органічні сонячні комірки, органо-неорганічні гібридні елементи, оскільки вони мають не тільки велику поверхню розділу фаз, де може відбуватись ефективна дисоціація екситонів (зв'язаних електрон – діркових пар), а також два окремих канали для ефективного електронного та діркового механізму перенесення заряду, наприклад, для композитів напівпровідникових нанодротин [93].

3.2. Вплив наповнювачів на процеси структуроутворення та властивості полімерних композиційних матеріалів

Для створення полімерного композиційного матеріалу (ПКМ) необхідна наявність термічно міцного та гідролітично стійкого зв'язку між поверхнею наповнювача та полімерною матрицею, що забезпечує їх спільну дію [17, 94, 95].

Для забезпечення задовільної адгезії між епоксидним полімером і неорганічним наповнювачем на поверхні наповнювача повинні бути групи, здатні до хімічної взаємодії з функціональними групами епоксидних зв'язуючих [96, 97].

Характерною особливістю поверхонь неорганічних наповнювачів (оксиди металів) є наявність покриву із гідроксильних груп, які відіграють найбільшу роль при взаємодії наповнювачів з епоксидними смолами і можуть сильно відрізнитися за своєю хімічною активністю та поведінкою [98, 99]. Додавання твердого наповнювача до полімерної матриці значною мірою впливає на кінетику реакції затвердження і формує структуру та властивості утвореного полімера [98, 99].

Частинки наповнювача сприяють більш правильному впорядкуванню молекул вихідного олігомера, полегшуючи побудову просторової сітки композиційного матеріалу [78].

Як правило, структура затвердженого епоксидного полімера неоднорідна. Частинки наповнювача, які самі виступають неоднорідностями структури в композиційному матеріалі, крім того, впливають на полімерну матрицю, що їх оточує [94]. У роботі [78] було вивчено вплив природи і вмісту наповнювачів різної природи (SiC , ZrO_2 , ZrSiO_4 , Al_2O_3) на процеси затвердження епоксидного олігомеру ЕД-20. При невеликому вмісті наповнювача (до 10%) їх молекули можуть вільно орієнтуватися на його поверхні, створюючи додаткові вузли сітки – зчеплення. При цьому відбувається взаємодія поверхні наповнювача з функціональними групами зв'язуючого. Зі збільшенням вмісту наповнювача до 30% у полімерній матриці виникають стеричні перешкоди, які сповільнюють процеси затвердження полімерної фази. Тобто, міцність зв'язку між поверхнею наповнювача і полімером зростає немонотонно: досягаючи певного значення, починає спадати.

Загальноприйнятою концепцією, яка пояснює вплив наповнювача на утворений полімер є розвинута в роботах школи Ліпатова концепція граничного шару [65, 100].

Під граничним шаром розуміють ту частину об'єму полімера, яка під дією сусідньої з нею поверхнею наповнювача набуває інших властивостей, порівняно з властивостями полімера в об'ємі.

Автори [101, 102] пропонують модель граничних шарів утвореної системи

«епоксидний полімер – наповнювач», де виділяють адсорбційний і орієнтаційний граничні шари, поява яких спричинена енергетичною і топологічною дією поверхні частинок наповнювача. Вихідним положенням цієї моделі є суттєва відмінність властивостей полімерної матриці поблизу поверхні наповнювача від полімерної матриці в об'ємі полімера, тобто наявність на поверхні частинок наповнювача граничного шару. Під граничним шаром розуміють ту частину полімерної матриці,

яка сформована під дією поверхні наповнювача. Дія поверхні твердої частинки наповнювача виявляється в орієнтуванні та частковій адсорбції молекул олігомерана стадії формування сітки хімічних зв'язків.

Отже, кожна частинка наповнювача оточена шаром адсорбованих її поверхнею кінців активних молекул і особливим шаром тривимірної сітки, в якому ланки певним чином орієнтовані відносно поверхні. В процесі затвердженч епоксидного олігомера в присутності наповнювача можуть відбуватися такі реакції:

1) взаємодія епоксидних груп з гідроксильними групами, що каталізується третинним аміном;

2) полімеризація α – окисних циклів;

При невеликому вмісті наповнювача, процес затвердження чітко розділяється на дві стадії. На першій, ймовірно протікає реакція 1. Це підтверджується 20-30% перетворенням. На другій стадії відбуваються побічні реакції. Зі збільшенням вмісту затверджувача переважаючою стає реакція 1; процес відбувається з великою швидкістю, меншою енергією активації і в одну стадію. При співвідношенні компонентів близькому до стехіометричного, активно відбувається процес затвердження і в цьому випадку практично всі епоксидні групи витрачаються на реакцію 1. Але при такому співвідношенні внаслідок високого ступеня зшивання і великої швидкості формування частково знижується загальна конверсія епоксидних груп.

При введенні наповнювача збільшується густина утвореного полімера, тому в тих випадках, де істотну роль буде відігравати маса, використовуються полімери з низькою густиною [17]. Також введення наповнювача різної природи впливатиме на тетофізичні властивості утворених полімерних систем.

Істотний вплив здійснює наповнювач на в'язкість в процесі затвердження епоксидних олігомерів. Також досліджений вплив модифікованих речовин і наповнювачів на зміну в'язкості, в процесі затвердження епоксидних олігомерів при кімнатній температурі [103].

Залежність в'язкості від тривалості затвердження носить експоненціальний характер: $\eta = \eta_0 \exp \tau$ (3.1)

η_0 – в'язкість на початку затвердження;

η – в'язкість на кінець затвердження.

де τ – час затвердження.

Зміна η_0 при різному вмісті наповнювача можна описати емпіричним рівнянням:

$$\eta_0 = 21,6 + 1,337x \cdot 100^{0,49-0,4} \quad (3.2)$$

де x – вміст наповнювача.

В роботі С.Л.Рогінського, А.Р.Бельника [104] показано, що при інших однакових умовах рівень в'язкості наповненого звязуючого тим нижчий, чим, більше дисперговано в ньому частинок наповнювача. Це можна пояснити тим, що при помірному ступені наповнення, в'язкість смоли підвищується, а при високому наповненні зменшується міцність контактів між частинками.

3.3. Закономірності формування наповнених композитів на основі епоксидних сполук

Прогрес у різних галузях науки і техніки обумовлює потребу у створенні нових полімерних композиційних матеріалів, які мали б комплекс необхідних властивостей (тепло- й електропровідність, термічна стабільність, значна адгезія до різних матеріалів). Саме епоксидні композити здатні задовольнити сучасні вимоги до властивостей конструкційних матеріалів. Епоксидні композити широко використовуються в авіаційній і космічній техніці, машинобудуванні, для виробництва напівпровідникових пристроїв, елементів мікроелектроніки, клеїв, у народному господарстві та інші галузях, зважаючи на комерційну доступність основних компонентів [105 – 108].

Одним із нерозв'язаних до кінця питань при розробці наповнених епоксидних композицій є питання впливу природи наповнювача на структуру і властивості полімерної матриці [70, 71].

Тому сьогодні є актуальними комплексні дослідження, які можуть всебічно розкрити особливості взаємодії епоксидного полімера з наповнювачем. В більшості випадків для отримання наповнених полімерних матеріалів використовують тверді наповнювачі.

Процес формування і властивості епоксидних композитів визначаються кінетичними параметрами їх затвердження, кількісним та якісним складом компонентів вихідної реакційної суміші. Для розуміння фізико-хімії цих процесів необхідно володіти інформацією про теплові ефекти та швидкість тепловиділення в умовах затвердження [44].

Введення наповнювача викликає не тільки зміни всіх властивостей полімерного матеріалу, але і в значній мірі впливає на механізм затвердження. Механізм міжфазної взаємодії в системі полімер-наповнювач дуже складний і повністю ще не з'ясований, хоча цю проблему інтенсивно досліджують на прикладі лінійних кристалічних і аморфних полімерів. В випадку епоксидних полімерів дослідження взаємодії полімер-наповнювач ускладнюється тим, що 1) отримані зразки утворюються в результаті затвердження низькомолекулярних олігомерів в присутності наповнювача; тобто наповнювач може впливати не тільки на надмолекулярну, але і на молекулярну структуру полімера, а також на процес затвердження олігомерного зв'язуючого, вступаючи в хімічні реакції з реакційноздатними групами епоксидних олігомерів і зв'язуючих;

2) оскільки процес утворення епоксидного полімера з олігомера і затверджувача відбувається в присутності наповнювача, тому важко розділити вплив технологічних факторів і поверхневих ефектів.

Молекулярна взаємодія між полімером і наповнювачем може протікати згідно різних механізмів [20]. Так, між активними функціональними групами епоксидних смол і наповнювачем може відбуватися хімічна взаємодія з утворенням міцних хімічних зв'язків. Незважаючи на важливість процесів міжфазної молекулярної взаємодії в наповнених полімерах, багато аспектів цих процесів ще мало досліджені, і в літературі є різні тлумачення цих питань [16, 18, 23]. Так, як структура полімерів формується в присутності наповнювачів, то можна очікувати, що вони будуть впливати не тільки на структуру і властивості отверджених полімерів, але і на сам процес затвердження. Особливо важливе значення має локальний вплив поверхні наповнювача на затвердження полімера в граничному шарі, але цей вплив може поширюватися і на весь об'єм полімера.

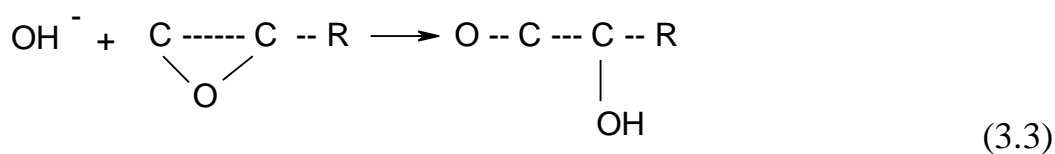
Лужність або кислотність поверхні наповнювача може каталізувати або інгібувати затвердження епоксидного зв'язуючого [71].

Аналогічні ефекти можуть спостерігатися при вибірковій адсорбції на поверхні одного з компонентів епоксидної смоли. В тих випадках, коли затверджувана система є сумішшю компонентів (епоксидна смола –

поліетиленполіамін), то може проявитися вибіркова сорбція якого-небудь компонента поверхнею мінерального наповнювача. Наприклад, в системі епоксидна смола – ПЕПА переважно адсорбується епоксидна смола. Адсорбований шар не бере участі в реакції затвердження, а смоляна фаза, збагачена надлишком затверджувача, стає менш жорсткою, тому що ПЕПА, який не ввійшов в реакцію виконує функцію еластомера. Ці ефекти приводять до утворення біля поверхні наповнювача рихлого дефектного шару. Наповнювачі здійснюють помітний вплив на швидкість процесу затвердження епоксидних композицій [102, 109].

Наповнювачі, що складаються з пилеподібних частинок, використовуються для поліпшення сполучення епоксидних композицій [20].

Хімічна взаємодія епоксидної смоли з наповнювачем може протікати згідно механізму взаємодії поверхні ОН-груп з епоксидними:



В результаті реакцій між смолою і полімером виникають в основному міцні хімічні зв'язки типу С – О, які в значній мірі обумовлюють високу адгезію епоксидних олігомерів.

Вплив мінерального наповнювача на процес затвердження буде залежати від складу і типу смоли. Наповнювач може виступати в якості хемосорбента, вибіркового сорбента, речовини, що викликає деструкцію смоли, каталізатора або інгібітора реакції затвердження, постачальником атомів або груп, що беруть участь в структурі сітчастого полімеру. Найважливішим напрямом використання епоксидних смол є використання їх в якості зв'язуючих для отримання наповнених полімерів, так званих композиційних полімерних матеріалів [65, 105].

Наповнювач, вступаючи в хімічну взаємодію з реакційноздатними групами компонентів епоксидного зв'язуючого, в значній мірі визначатиме не тільки механізм і кінетику затвердження, але і впливатиме на надмолекулярну структуру полімерної матриці [33, 47–49, 103, 110–112].

Ала в літературі є досить мало відомостей про вплив пророди і вмісту наповнювача на кінетику тепловиділення при затвердженні епоксидних композицій в ізотермічних умовах. А дані про кінетичні параметри затвердження наповнених композицій при сталій температурі є несистематичними.

Вплив наповнювача на кінетику затвердження епоксидних смол зв'язаний зі взаємодією поверхневих функціональних груп наповнювача з компонентами епоксидного звязуючого [31]. В роботах [78, 95, 109–111] було досліджено вплив різних волокнистих наповнювачів (скло, графіт) на кінетичні і термомеханічні параметри завершення епоксидних смол. Показано, що впливаючи на умови тепловиділення і не змінюючи механізм завершення, наповнювач буде впливати на швидкість процесу і ступінь конверсії епоксидних груп, а також на властивості отриманих матеріалів.

Коло наших досліджень було окреслено, перш за все, вивченням кінетики тепловиділення при затвердженні епоксидних композицій та дослідженням впливу компонентів (затверджувача, наповнювача) на цей процес. Об'єктами досліджень були епоксидні олігомери різних типів – епоксидна смола ЕД–20 та галогензаміщена УП – 655, які затверджувалися, як амінними (основними), так і кислотними затверджувачами.

Полімерні композити отримували на основі епоксидної смоли ЕД–20 (відносна молекулярна маса 380–400, вміст епоксидних груп 21,2%). Як амінний затверджувач використали поліетиленполіамін (ПЕПА) (ТУ–6-02-594-70, вміст титрованого азоту 25,0 мас.ч;) в кількості 12% по відношенню до епоксидної смоли. В якості наповнювачів були використані графіт, слюда, титан (IV) оксид, алюміній оксид, що відрізняються хімічною природою і розміром частинок [20, 47, 58]. Загальна характеристика наповнювачів поданв в таблиці 3.1.

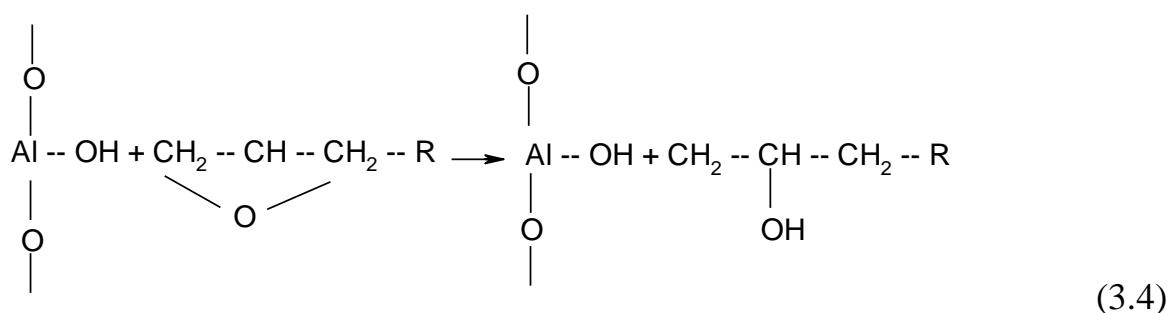
Вміст наповнювачів знаходився в межах 0 – 30 мас., затверджувача – 6–20% мас. Композити затверджували при температурі 373–378К протягом 120 хвилин.

Таблиця 3.1.

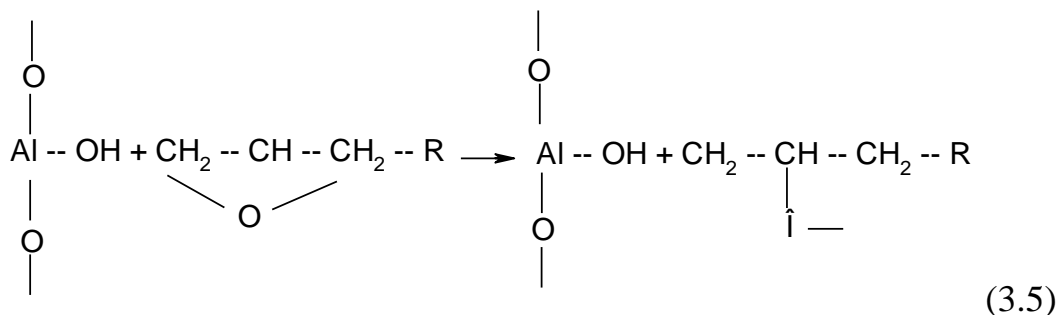
Фізико-хімічні характеристики мінеральних наповнювачів

Наповнювач	Густина, кг/м ³ ·10 ⁻³	Розмір частинок, Мкм	Середня питома поверхня, м ² /г
Слюда молота типу СМФ-125 (мусковит)	3,4	80 ± 30	0,18
Графіт (колоїдний) марки С-1	1,65	45 ± 26	0,32
Титан(IV) оксид (рутил)-TiO ₂	4,26	15 ± 5	0,18
Алюміній оксид «ADS-3»	3,97	40 ± 15	0,36

Характерною ознакою вибраних наповнювачів (слюда, алюміній оксид) є наявність на їхній поверхні гідроксильних груп, які є хімічно-активними відносно епоксидного зв'язуючого [5]. Гідроксильні групи та інші активні центри на поверхні наповнювача, що мають підвищену адсорбційну і каталітичну активність, можуть блокуватися адсорбованими молекулами води, яка негативно впливає на адгезію епоксидних смол, перешкоджає утворенню хімічних і фізичних зв'язків між поверхнею наповнювача та полімером, спричинюючи зниження когезійної міцності композиційних матеріалів. На основі експериментальних досліджень встановлено, що введення часток алюміній оксиду приводить до додаткової взаємодії активних центрів на поверхні наповнювача з епоксидними та гідроксильними групами макромолекул зв'язуючого. Процес взаємодії епоксидного олігомера з активними центрами на поверхні Al₂O₃ супроводжується зменшенням кількості епоксидних і водночас збільшенням гідроксильних груп [14, 15]:



Окрім того, гідроксильні групи можуть не утворюватися (а їх кількість при структуроутворенні епоксидних композитів, навпаки, буде зменшуватись) в результаті взаємодії згідно поданого механізму [5, 14, 15]:



На (рис.3.3. та 3.4) наведені ДТА-криві для досліджуваних систем епоксидна смола – ПЕПА при різному вмісту останнього, а також характерні ДТА-криві, одержані при затвердженні наповнених композицій [46, 52, 53, 112 –114].

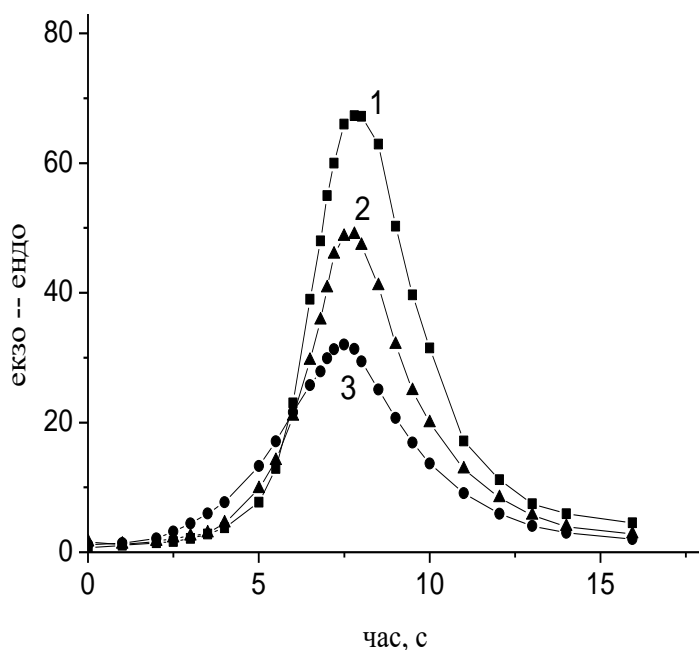


Рис.3.3. ДТА-криві процесу затвердження аміно- епоксидної композиції при різному вмісті ПЕПА: 1 – 8%, 2 – 10%, 3 – 16%.

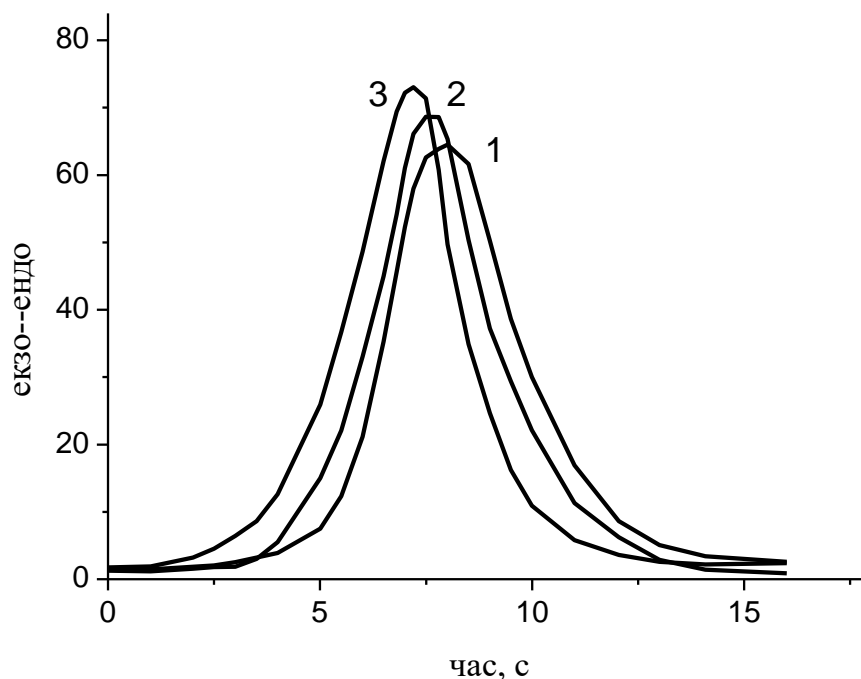


Рис. 3.4. ДТА-криві затвердження наповнених епоксидних композицій при вмісті наповнювачів –15%мас.: 1– графіт; 2 – слюда; 3 – TiO_2 .

Згідно даних ДТА, форми кривих в присутності наповнювачів істотно відрізняються від ненаповнених (рис.3.3 – 3.4). Відмінність проявляється у значному збільшенні висоти піка і зменшення його ширини. Положення екзотермічного максимуму залежить від природи наповнювача і знаходиться в інтервалі температур 366К. Слюда і графіт, як наповнювачі, істотних змін у формі ДТА-кривих не викликають. Спостерігається деяке підвищення екзотермічного процесу (збільшення висоти максимуму) в ряду графіт – слюда – титан(IV) оксид і зміщення його в область більш низьких температур. В той же час підвищення вмісту наповнювача до 30% приводить в усіх випадках до зміщення ДТА-максимуму в область більш високих температур (273–275К). В таблиці 3.2 наведені кінетичні параметри тепловиділення при затвердженні епоксидної композиції в присутності наповнювачів [108, 115, 116].

Таблиця 3.2

Ефективні константи швидкості затвердження епоксидного олігомеру ($k \cdot 10^2$) в залежності від природи та вмісту наповнювача

Наповнювач	Т, К	Ступінь наповнення						
		0	5	10	15	20	25	30
СЛЮДА	313	0,35	0,39	0,42	0,45	0,47	0,50	0,52
	323	1,18	1,21	1,05	1,12	1,26	1,51	1,92
	333	3,36	3,84	3,28	3,56	3,85	4,67	5,38
	343	7,72	8,52	7,66	10,20	9,56	10,40	12,10
	353	15,70	17,90	17,00	20,40	19,40	21,30	22,70
	363	30,10	30,80	31,38	31,88	32,32	32,79	33,21
ГРАФІТ	313	0,35	0,36	0,37	0,37	0,38	0,39	0,40
	323	1,18	1,17	1,31	1,29	1,55	1,38	1,63
	333	3,36	2,93	3,49	3,53	3,85	3,47	3,69
	343	7,72	6,53	8,59	7,47	7,26	8,34	8,86
	353	15,70	16,70	16,90	15,40	15,80	16,80	17,50
	363	30,10	30,16	30,29	30,43	30,57	30,68	30,85
ТИТАН(IV) ОКСИД	313	0,35	0,44	0,49	0,48	0,47	0,46	0,44
	323	1,18	1,46	1,44	1,57	1,77	1,54	1,38
	333	3,36	4,31	4,34	4,72	4,25	3,89	3,25
	343	7,72	9,25	10,10	10,30	8,71	9,73	8,93
	353	15,70	20,00	20,20	20,10	18,60	18,70	17,00
	363	30,10	32,67	33,48	33,16	32,38	30,42	

Наші дослідження показали, що введення слюди приводить до зменшення теплового ефекту затвердження, можливо за рахунок зменшення концентрації реагуючих речовин в одиниці об'єму. Зі зростанням вмісту твердої фази ефект прискорення проявляється все більше і при 30% наповненні ефективна константа швидкості зростає в 1,4 – 1,5 разів в порівнянні з ненаповненими композиціями (Табл.3. 2, рис.3.5.).

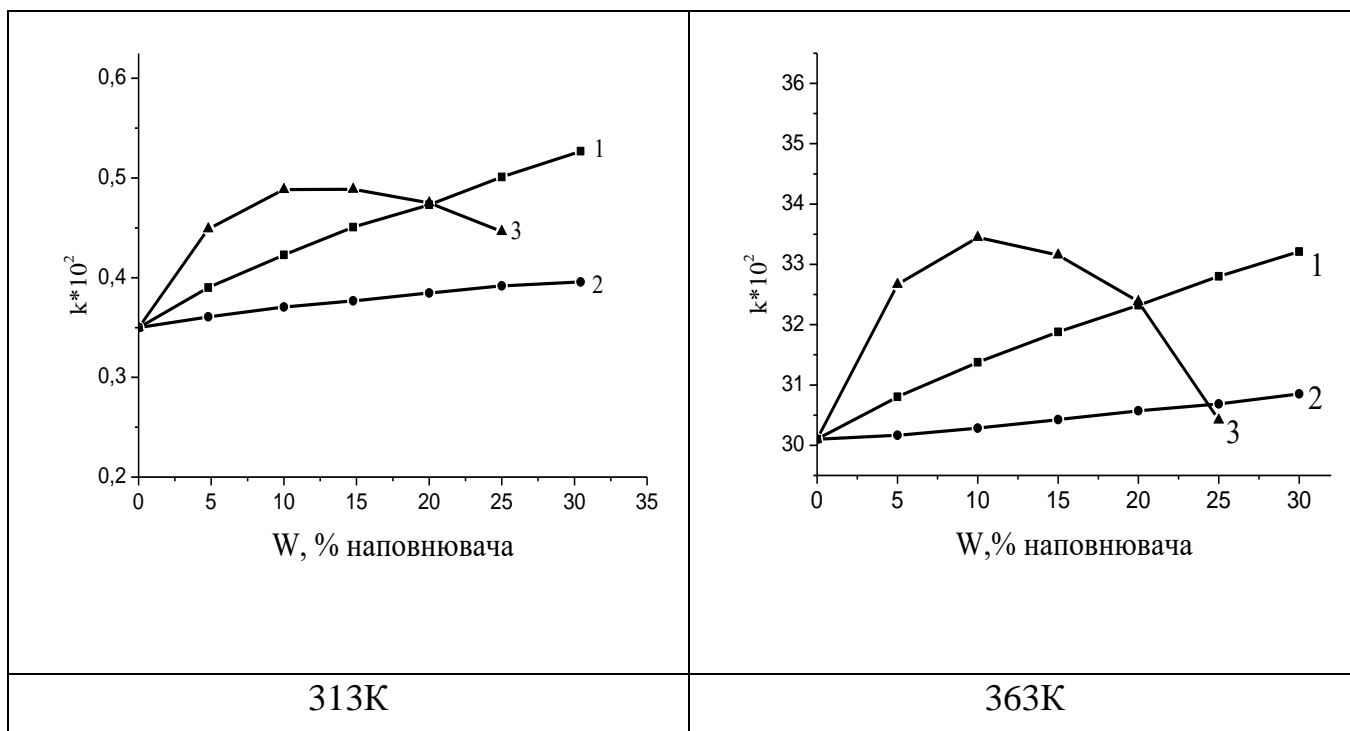


Рис.3.5. Залежність ефективної константи швидкості затвердження епоксидних композицій від вмісту наповнювача: 1 – слюда; 2 – графіт; 3 – TiO_2 при температурах: а) $T = 313K$; б) $T=353K$.

Відомо, що поверхня слюдяного наповнювача містить гідроксильні функціональні групи, які здатні каталізувати реакцію зшивання епоксидів. Свідченням цього є те що, енергія активація зменшується з 85кДж/моль для ненаповнених композицій до 68кДж/моль для слюди із ступенем наповнення –30%. Це узгоджується з літературними даними [25, 110–112], коли при збільшенні масової частки слюди до 40% швидкість затвердження композиції зростає (табл. 3.2).

Енергія активації при цьому зменшується в інтервалі 68–87 кДж/моль. Ці значення майже не відрізняються від значень енергії активації, знайденої нами [26, 116–119].

По іншому виявляється вплив графіту на кінетику затвердження. Як видно з (рис.3.4), присутність графіту не викликає істотних змін в формі ДТА-кривих в порівнянні з ненаповненою композицією. Екзотермічний максимум незначно зміщений в область високих температур і розміщений нижче максимуму, характерного для композицій, що містять слюду. Обробка одержаних результатів

дозволила встановити, що в присутності графіту тепловий ефект реакції і ентальпія також знижується, хоча ця тенденція менш виражена у порівнянні з слюдовмісними композиціями.

Таблиця 3.3

Термодинамічні параметри затвердження аміно – епоксидної композиції при різному вмісті наповнювача

Вміст наповнювачів, W, % (мас).	ΔH , кДж/ моль			ΔE_a , кДж/ моль		
	Слюда	Графіт	TiO ₂	Слюда	Графіт	TiO ₂
0	68,4	68,4	68,4	87,3	87,3	87,3
5	64,7	67,0	65,9	87,2	82,5	82,6
10	58,7	69,2	65,7	87,2	77,8	83,2
15	57,3	65,6	71,8	88,1	78,1	86,9
20	56,3	64,4	66,7	86,7	73,1	84,6
25	57,0	63,5	72,7	83,1	75,1	79,7
30	52,8	63,8	70,4	68,7	72,0	83,4

Як видно з таблиці 3.3, енергія активації процесу затвердження в присутності графіту частково знижується, хоча залишається досить високою (72–87кДж/моль); для ненаповнених композицій – 85кДж/моль. Водночас, швидкість реакції затвердження в присутності графіту змінюється незначно (рис.3.3). Таке незначне збільшення ефективної константи швидкості обумовлене, малою концентрацією гідроксильних груп, що адсорбуються поверхнею графіту, переважанням груп COOH, малоактивних при каталізі реакцій епоксидна смола – амін.

Найбільш цікаві результати були отримані при вивченні процесу затвердження за наявності TiO₂. Перш за все, положення і форма екзотермічного максимуму в присутності титан(IV) оксиду істотно відрізняється порівняно з композитами, наповненими слюдою і графітом. Екзотермічний максимум

зміщений в область низьких температур і характеризується збільшенням висоти піка і зменшенням його ширини. (Рис.3.5).

Встановлено, що в присутності TiO_2 тепловий ефект затвердження епоксидної композиції (в перерахунку на 1г смоли) поліетиленполіаміном зменшується, хоча залежність $Q = f (\%TiO_2)$ досить складна. В першому наближенні ентальпія реакції затвердження на відміну від слюди має тенденцію до зростання при зростанні вмісту неорганічної фази і при 30% наповненні становить 70,44 кДж/моль епоксидних груп (таблиця 3.2).

Значний вплив здійснює наявність TiO_2 на кінетику процесу затвердження (рис.3.4). Встановлено, що залежність ефективної константи швидкості від вмісту TiO_2 має екстремальний вигляд з максимумом, що відповідає точці з вмістом TiO_2 (10% мас.). Каталітичний ефект наповнювача пов'язаний з впливом поверхневих гідроксильних груп на перебіг реакції: епоксидна смола – аміногрупа. В той же час відомо, що епоксидні групи можуть хімічно взаємодіяти з металами або їх оксидами. Зв'язування епоксидних груп приводить до зменшення швидкості реакції при великому вмісті TiO_2 , що можна підтвердити експериментально. При адсорбції на слюді і TiO_2 вирішальну роль відіграє специфічна взаємодія поверхневих OH^- груп і епоксидних груп молекул олігомерів з утворенням водневих зв'язків. Необхідно зазначити, що істотний вклад в адсорбційну взаємодію у випадку TiO_2 вносять також високо зарядні іони Ti^{4+} . Наявність їх на поверхні приводить до прояву сильно орієнтаційного ефекту, а також до можливості зв'язування молекул олігомера з поверхнею за рахунок утворення координаційного $Ti \dots O$ зв'язку. При підвищенні температури адсорбційні ефекти менш виражені і їх вплив на кінетику стає менш помітним [120–121].

Згідно отриманих даних, присутність високодисперсної фази для всіх досліджених композицій приводить до деякого зниження енергії активації затвердження (таблиця 3.3) порівняно з ненаповненими композиціями. Цей факт підтверджує думку про наявність взаємодії компонентів затверджуваної системи з поверхнею високодисперсних наповнювачів (слюда, графіт, TiO_2).

На відміну від слюди і графіту, введення TiO_2 не впливає на енергію активацію, що становить 83–87кДж/моль. Отримані результати вказують на те, що затвердження епоксидної смоли в присутності TiO_2 відбувається за складним

механізмом і включає низку процесів, які одночасно перебігають в об'ємі та на поверхні наповнювача.

Отримані дані дозволяють зробити висновок про те, що природа і вміст наповнювача помітно впливають на тепловий ефект реакції затвердження. Так, якщо для слюдовмісних систем величина ентальпії затвердження трохи нижча, ніж для ненаповнених композицій, то введення графіту і TiO_2 приводить до зростання екзотермічності процесу затвердження. В ряду слюда – графіт – TiO_2 при однаковому вмісті наповнювача в системі тепловий ефект реакції затвердження збільшується і становить 53 кДж/моль; 64 кДж/моль; 70 кДж/моль при 30% вмісті наповнювача відповідно слюда – графіт – TiO_2 . При такому складі композиції спостерігається збільшення ефективної константи швидкості рис 3.5 і зниження енергії активації процесу.

3.4. Вплив електропровідного полімерного наповнювача на кінетику затвердження епоксид-полімерних композитів

Одним із нерозв'язаних до кінця питань при розробці наповнених епоксидних композицій є вплив полімерних наповнювачів на структуру і властивості утворених полімер-полімерних композитів [122, 123]. Тому сьогодні є актуальними комплексні дослідження, які можуть всебічно розкрити особливості взаємодії епоксидного полімера з полімерним наповнювачем.

У відомих методах одержання полімер-епоксидних композицій використовується окисна полімеризація аніліну в кислих водних розчинах епоксидного олігомера [123]; змішування емеральдинової форми поліаніліну з епоксидною смолою і затверджувачем [9]; введення до епоксидної матриці розчину електропровідного полімера (поліаніліну, легованого камфоро-сульфоновою кислотою) з обов'язковим використанням розчинника – алкілфенолу. Процес затвердження епоксидних композицій може відбуватися під дією як основних (амінних затверджувачів), так і кислотних агентів або затверджувачів аніонного типу. Електропровідний полімерний наповнювач – поліанілін можна розглядати, як затверджувач амінного типу, завдяки наявності

доволі реакційної аміногрупи. Однак, як показав досвід, взаємодія поліаніліну з епоксидними смолами відбувається досить повільно, а отриманий композит має низькі фізико-механічні властивості і зовсім не електропровідний.

Одним із шляхів вирішення проблеми є використання спеціальних кислотних затверджувачів (типу УП – 607, для епоксидних смол полісебаціновий ангідрид, Т-6-09-3981-75) та протонно-легованого ПАН, наприклад, поліанілін сульфат. В результаті наших досліджень було встановлено, що кислотно-легований ПАН бере участь в процесі затвердженні епоксидної композиції, незалежно від наявності кислотного затверджувача. Було встановлено, що ПАН легований ТФБК виступає в якості кислотного затверджувача і електропровідного полімерного наповнювача. З цією метою був синтезований поліанілін, легований тетрафторборатною кислотою з різним ступенем легування згідно відомих методик [1, 3]

Згідно отриманих термограм (рис. 3.6) процес затвердження епоксидної смоли під дією ПАН, легованого ТФБК, є екзотермічним і відбувається при порівняно низьких температурах (323-343К) з двома ділянками тепловиділення, а саме – максимуми на термограмах спостерігаються при 323 – 343К і 363 – 383К.

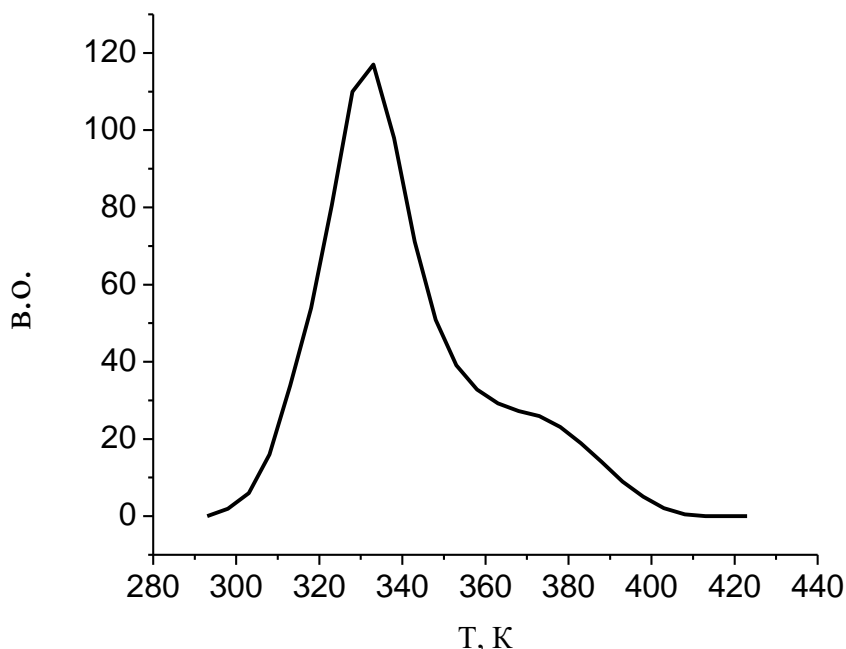


Рисунок 3.6. ДТА-крива процесу затвердження епоксидної смоли ЕД-20 за наявності 10% ПАН-ТФБК.

Перший ДТА – максимум при 60 °С відповідає температурному інтервалу реакції з участю BF_3 – комплексу [23, 46, 123, 124]. Другий невеликий максимум в околі 100 °С властивий процесам затвердження під дією амінних затверджувачів [2, 60]. Наявність двох таких максимумів може свідчити про участь не тільки тетрафторборатних, але й аміногруп у процесі затвердження.

Були також проведені розрахунки кінетичних та активаційних параметрів процесу затвердження (констант швидкості затвердження при різних температурах та енергії активації) для аміно-епоксидних композицій [46, 124] методом Борхарда-Даніельса [43] та на основі температурної залежності константи швидкості в координатах рівняння Арреніуса. $\ln k = f(1/T)$.

Було встановлено, що значення енергії активації затвердження суттєво залежить від рівня легування ПАН (від вмісту HBF_4). Більшому ступеню легування відповідають вищі значення енергії активації. Це можна пояснити тим, що під час затвердження епоксидних смол аміногрупи можуть діяти як каталізатори процесу [19], і їх присутність при використанні кислотних затверджувачів необхідна. Порівнюючи дію наповнювачів на активаційні параметри затвердження при використанні амінних затверджувачів можна відмітити зменшення енергії активації процесу затвердження в присутності дисперсної фази [125].

При використанні ПАН–ТФБК в композиціях з епоксидними смолами, як каталізатор, і одночасно, як амінний затверджувач, виступає поліанілін. Коли зростає кількість легуючого компонента, то кількість поліаніліну пропорційно зменшується, і відповідно зростає енергія активації. Тому полімерна сіль ПАН–ТФБК завдяки наявності атома нітрогену аміноарену та фторборатних груп (BF_4^-) виступає комплексним високоефективним затверджувачем, завдяки тому, що вторинні аміногрупи ПАН промотують процес активації епоксидного кільця, а тетрафторборат – аніони приймають безпосередню участь в каталітичній реакції затвердження. Тому затвердження відбувається при невисокій (323К) або кімнатній температурі з виділенням теплоти в результаті екзотермічної реакції.

РОЗДІЛ 4. ВПЛИВ ПРИРОДИ НАПОВНЮВАЧА НА ХІМІЧНУ СТІЙКІСТЬ І МІКРОТВЕРДІСТЬ НАПОВНЕНИХ ЕПОКСИДНИХ КОМПОЗИТІВ

Введення наповнювачів до складу полімерних композитів, в тому числі і епоксидних, не тільки значно поліпшує технологічні властивості полімерів, але і суттєво впливає на хімічну активність (водо-, кислото-, стійкість до дії дугів та різноманітних розчинників, а також інші показники композиційних полімерних матеріалів). Стійкість до дії хімічних реагентів буде визначатися складною взаємодією в системі олігомер – затверджувач – наповнювач. Механізм міжфазної взаємодії в системі полімер-наповнювач дуже складний і повністю не з'ясований, (крім лінійних кристалічних і в меншій мірі аморфних полімерів) [14–16, 19]. У випадку епоксидних полімерів дослідження взаємодії полімер-наповнювач ускладнюється тим, що подібні матеріали утворюються в результаті затвердження низькомолекулярних олігомерів в присутності наповнювача, тобто наповнювач може впливати не тільки на надмолекулярну структуру, але і на молекулярну структуру, а також на процес затвердження олігомерного звязуючого, вступаючи у хімічну взаємодію з реакційноздатними групами епоксидних олігомерних затверджувачів. Оскільки процес утворення епоксидного полімера з олігомера і затверджувача відбувається в присутності наповнювача, важко розділити вплив технологічних факторів і поверхневих ефектів. Крім того, при затвердженні утворюються зшиті системи, які є неплавкі і нерозчинні, що також сильно утруднює їх дослідження. Досить важливим є з'ясування механізму молекулярної взаємодії на міжфазній границі епоксидний полімер – наповнювач, а також механізм впливу наповнювача на полімерну матрицю на порівняно великих відстанях від поверхні наповнювача, що значно перевищує радіус дії міжмолекулярних сил. На даний час вплив природи наповнювача на великих відстанях повністю не з'ясовано.

Більшість наповнювачів характеризуються великим вмістом гідроксильних груп у своєму складі, які відіграють велику роль при взаємодії наповнювача з олігомерам, особливо з епоксидними смолами. Так, наявність в макромолекулах

полівінілового спирту гідроксильної групи, знижує стійкість полімеру до дії води, кислот, лугів. Навпаки, заміна атомів Гідрогену в складі макромолекул Флуором збільшує хімічну стійкість полімерів. Фторопласти за хімічною стійкістю переважають благородні метали, спеціальні сплави, протикорозійну кераміку. Фторопласти не руйнуються навіть у "царській горілці".

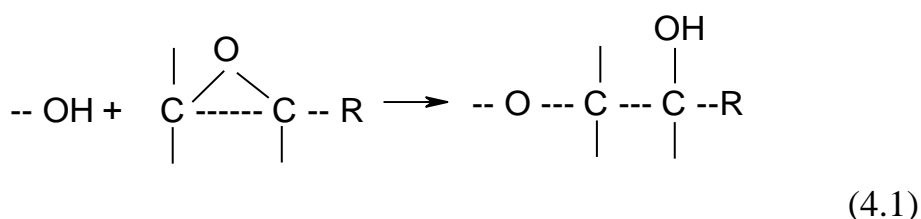
Але крім гідроксильних груп на поверхні гідрофільних неорганічних оксидів і силікатів адсорбуються молекули води, кількість яких буде залежати від вологості оточуючого середовища. Адсорбована вода здійснюватиме негативний вплив на адгезію епоксидних смол, перешкоджаючи утворенню міцних хімічних і водневих зв'язків між поверхнею наповнювача і полімера, особливо при затвердженні при кімнатній температурі. Координаційно-ненасичені центри практично повністю блоковані адсорбованими молекулами води [60]. Адсорбовані молекули і атоми створюють нові поверхневі стани або можуть змінювати параметри вже існуючих, а енергетичний спектр поверхні визначатиме характер фізичної та хімічної взаємодії полімер – наповнювач. Особливо велика сорбція води спостерігається, тоді, коли до складу наповнювача навіть в незначних кількостях входять розчинні у воді або легко гідролізовані сполуки (оксиди лужних і лужноземельних металів). Тоді поглинання води різко зростатиме в результаті утворення на поверхні наповнювача водного шару, що обумовлюватиме зростання сорбції води, яке відповідатиме десяткам і сотням мономолекулярних шарів.

Отже, поверхня неорганічного наповнювача характеризується високою адсорбційною активністю. Це призводить до того, що на ній утворюються шари води і різні органічні сполуки, адсорбовані з оточуючого середовища, які в свою чергу сильно погіршують адгезію епоксидних смол.

Молекулярна взаємодія між полімером і наповнювачем може протікати згідно різних механізмів. Так, між активними функціональними групами епоксидної смоли і наповнювачем відбувається хімічна взаємодія з утворенням міцних хімічних зв'язків. Крім того спостерігається існування всіх типів фізичних зв'язків від Ван-дер-ваальсових до водневих, які обумовлюють явище змочування,

адгезії і утворення між фазних шарів. [1, 3, 4, 6, 20]. Велике значення при цьому має стан поверхні наповнювача, яка покрита адсорбованими молекулами води і інших сполук, що сповільнює процес змочування і взаємодію полімера і наповнювача. Незважаючи на важливість процесів міжфазної і молекулярної взаємодії в наповнених полімерах в літературі не має чіткого пояснення даних процесів. Хімічна взаємодія епоксидних смол з поверхнею наповнювача може відбуватися за кількома механізмами:

1. Реакція поверхневих OH^- груп з епоксидними групами.



2. Реакція поверхневих OH^- груп з затверджувачем (ангідридним).

3. Реакція поверхневих OH^- груп з гідроксильними або естерними групами полімера.

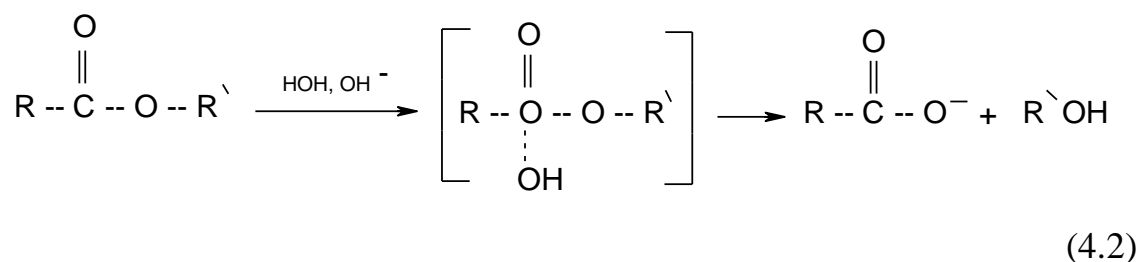
4. Взаємодія різних поверхневих центрів з полімером.

В результаті реакції між епоксидною смолою і полімером виникають міцні хімічні зв'язки типу $\text{C} - \text{O}$, які в певній мірі обумовлюють високу адгезію епоксидних полімерів. Але такі зв'язки легко гідролізують, тому це і є причиною незначної водостійкості наповнених епоксидних композитів. При хімічній модифікації поверхні наповнювача епоксидна матриця може взаємодіяти з привитими на поверхні молекулами з утворенням негідролізованих зв'язків типу $\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$ або $\text{C} - \text{C}$, що значно підвищує водостійкість композитів. При взаємодії епоксидних смол з іншими активними поверхневими центрами, які не містять OH^- груп можуть перебігати інші реакції, але вони практично ще мало вивчені [19].

Меншою водостійкістю і кислотостійкістю характеризуються полімери амінного затвердження, що ймовірно пов'язане з великим вмістом груп OH^- . Але в той же час, ці полімери характеризуються високою стійкістю до дії лугів.

Введення замісника в карбоновий ланцюг аліфатичного циклу приведе до зменшення щільності упаковки молекулярного ланцюга і зміні хімічної стійкості.

Особливо це помітно при витримці зразків в лужному середовищі. Зменшення маси після витримки у лузі ймовірно пов'язане з частковою деструкцією полімера, в результаті лужного гідролізу естерних зв'язків [126].



Етерний зв'язок характеризується більшою стійкістю [127], а зв'язок Нітроген – Карбон при нормальних умовах стійкий до гідролізу. Порівняння стійкості епоксидних полімерів до тривалого впливу органічних розчинників показує, що найбільший вплив на процеси хімічної стійкості здійснює природа розчинника. Так, можна передбачити, що сорбція ацетону відбувається набагато активніше в порівнянні з толуеном.

4.1. Вплив природи затверджувача і полімерної матриці на водостійкість і хімічну стійкість епоксидних композитів

В таблиці 4.1. наведені порівняльні дані про хімічну стійкість полімерів на основі смоли ЕД–20 та УП–655 із затверджувачами різної природи (ПЕПА, ДЕТА, ТЕТА) [23]. Затвердження проводили при відповідних температурах і найбільш сприйнятливих режимах. Зразки витримували в різних середовищах при кімнатній температурі і визначали зміну маси.

Вибір затверджувачів полягав в тому, що вони мають різну затверджувальну здатність, виступають затверджувачами, як холодного, так і гарячого типу, а також

утворюють епоксидні полімерні композити з різними фізико-хімічними властивостями, а отже і різні галузі застосування [128–130].

Оскільки переважна кількість досліджень проводиться з використання епоксидно-діанової смоли ЕД–20, ми використали для порівняння також хлор заміщену епоксидну смолу УП–655 (розчинник інших смол).

Таблиця 4.1

Хімічна стійкість полімерних композитів на основі епоксидних матриць УП–655 та ЕД–20 залежно від природи затверджувача

Середовище	Δm % (на основі УП–655)			Δm % (на основі ЕД–20)		
	ПЕПА	ДЕТА	ТЕТА	ПЕПА	ДЕТА	ТЕТА
Дистильована вода	0,96	1,02	1,6	0,88	0,95	1,04
Ацетатна кислота, 9%	0,54	0,69	0,78	0,46	0,65	0,73
Хлоридна кислота, 35%	0,87	0,93	1,03	0,73	0,77	0,85
Розчин NaOH	0,05	0,06	0,09	0,03	0,07	0,09
Ацетон	0,10	0,14	0,19	0,01	0,04	0,03

Згідно даних таблиці (4.1) можна прийти до висновку, що природа епоксидного олігомера і затверджувача впливають на хімічну стійкість епоксидних композитів. Так, затверджувальна здатність зменшується в ряду ПЕПА–ДЕТА–ТЕТА. Це пояснюється зменшенням числа аміногруп у ТЕТА і ДЕТА і тому здатність до затвердження їх є нижчою порівняно з ПЕПА, особливо при кімнатній температурі. Це проявляється у різних значення зміни маси зразків досліджуваних композитів. Також в аліфатичному ланцюзі смоли УП–655 міститься більша кількість непрореагованих гідроксильних груп, порівняно зі епоксидною смолою ЕД–20. Тому такі смоли навіть в незатвердженному стані мають незначну тепло-і вологостійкість.

Отже, полімери амінного затвердження будуть характеризуватися меншою стійкістю до води і кислот, що пояснюється високим вмістом гідроксильних груп ОН, але вони характеризуватимуться високою стійкістю до дії лугів [131–133].

4.2. Вплив природи наповнювача на хімічну стійкість і мікротвердість наповнених полімерних плівок

Хімічна стійкість епоксидних композитів суттєво залежатиме від природи наповнювача та його вмісту. З цією метою нами було проведено дослідження щодо впливу мінеральних наповнювачів (слюда, графіт, алюміній оксид) на хімічну стійкість, мікротвердість та водопоглинення полімерних плівок; сформованих на основі епоксидно-амінних композитів [9, 15, 22, 134].

Полімерні композити отримували на основі епоксидної смоли УП–655 (вміст епоксидних груп 23%). Як амінний затверджувач використовували поліетиленполіамін (ПЕПА), що містив 12% мас. по відношенню до епоксидної смоли. Як наповнювачі застосовували графіт, слюду, алюміній оксид. Фізико-хімічні характеристики мінеральних наповнювачів подані в таблиці 3.1.

Нами було досліджено водопоглинання наповнених епоксидних композицій в умовах витримки останніх в атмосфері з підвищеною вологістю.

Зразки плівкових композитів розміром 30x15x2мм витримувались протягом 30 діб в атмосфері насичених парів води над 12% розчином H_2SO_4 . Відносна вологість повітря становила 95% і не залежала від температури.

Масову частку поглинутої води в (%) знаходили згідно формули:

$$H = \frac{m_2 - m_1}{m_2} 100\% \quad (4.3)$$

H – водопоглинання (%); m_2 – маса вологого зразка (г);

m_1 – маса сухого зразка (г).

Дія мінеральних і органічних кислот на наповнені епоксидні композити вивчалась з використанням ацетатної (оцтової) і хлоридної кислот як типових представників даного класу сполук. Масова частка ацетатної кислоти становила 9% і 30%; хлоридної кислоти – 35%.

Типові кінетичні криві водопоглинання зразків наведені на рисунку 4.1.

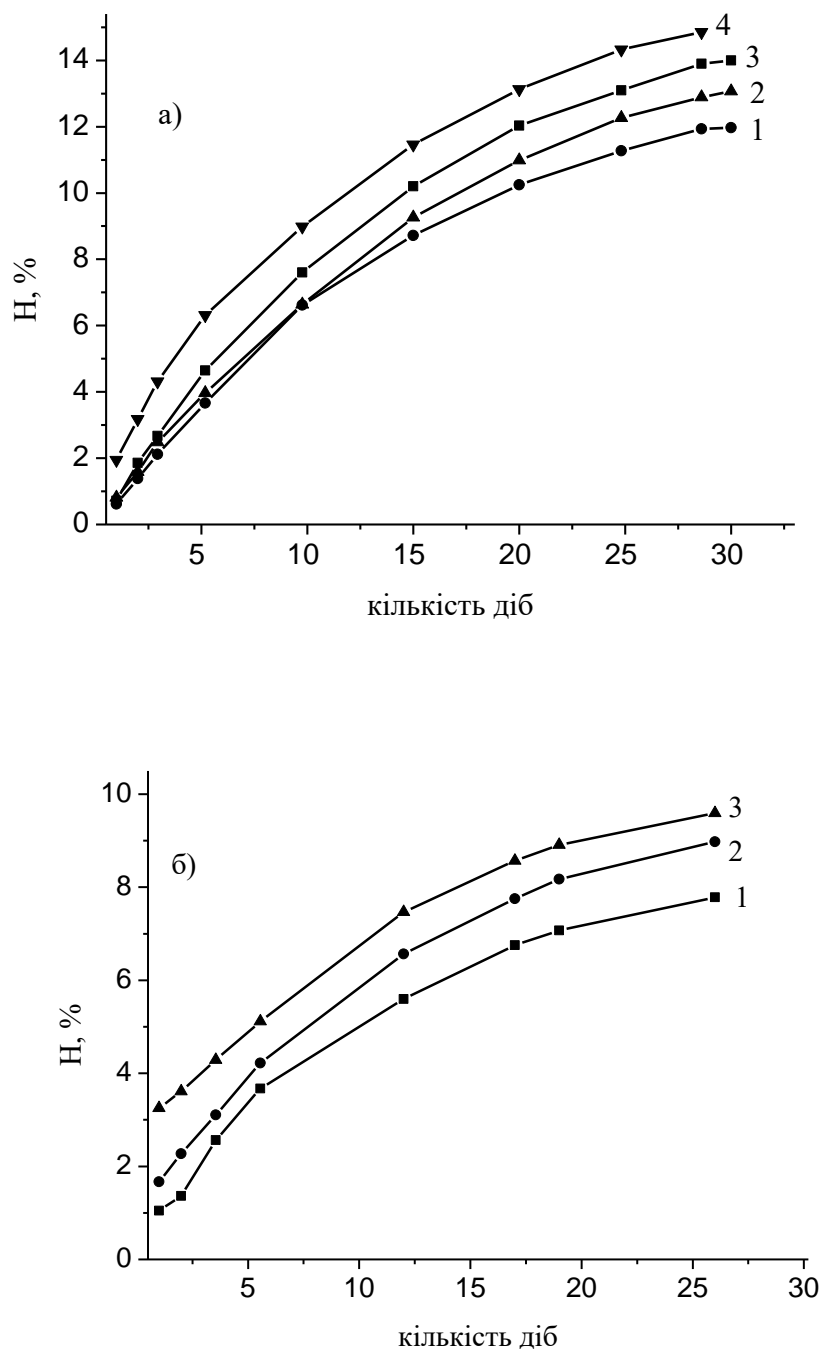


Рис. 4.1. Кінетичні криві водопоглинання плівок, що містять: 1–слюду, 2–графіт, 3 – алюміній оксид, 4 – ненаповнену композицію при а) 5%, б) 30% наповненні.

Як видно з представлених залежностей, протягом досліджуваного періоду (біля 30 діб) відбувається підвищення вмісту води у зразках з поступовим виходом кривої в область насичення. Введення наповнювача здійснює помітний

вплив на швидкість водопоглинання і на кількість поглинутої води. В загальному підвищення вмісту наповнювача приводить до зниження кількості поглинутої вологи і до сповільнення цього процесу. При цьому найбільший вплив спричиняє слюда, можливо внаслідок високої концентрації гідроксильних груп на її поверхні.

Молекули води, дифундуючи в полімер, захоплюються гідрофільними групами на поверхні частинок, що сповільнює дифузію молекул води в полімерну матрицю. Встановлено, що крім гідроксильних груп, значну роль у зв'язуванні води можуть відігравати і продукти побічних реакцій складу епоксид-епоксид, епоксид-спирт, особливо для систем з відносно низькою концентрацією затверджувача [135, 136]. Аміни також можуть здійснювати вплив на гідрофільність епоксидних сполук [137, 138].

Процеси водопоглинання (сорбції води) та кислот епоксидними композиціями впливають на експлуатаційні властивості, довговічність покриттів, адгезивів, виробів, що їх містять. Крім ефекту пластифікації сорбція води приводить до зниження фізико-механічних властивостей, збільшення деформації і виникнення мікродфектів. Встановлено, що процес об'ємного водонасичення епоксидних плівок носить стадійний характер і визначається часткою вільного об'єму і його розподілом за шириною зразка. Змінюючи умови затвердження можна отримати епоксидні композиції з оптимальним режимом вільного об'єму, що забезпечує високу водостійкість [139]. Водночас збільшення вмісту наповнювача понад 20–25% спричиняє деяку «розпушувальну» дію, і сорбція води зростає.

Хімічна стійкість до дії кислот і лугів епоксидних композитів залежить від типу затверджувача, ступеня затверджувача а також і природи наповнювача [102].

Нами було досліджено відношення наповнених епоксидних композитів до дії мінеральних і органічних кислот. При цьому встановлено, що найбільше кислотопоглинання відбувалось протягом 24 годин витримки зразків у розчинах кислот. На рис.4.2 і 4.3. приведені кінетичні криві хемостійкості (9% розчину ацетатної та 35% хлоридної кислоти) зразків, що містять 30 та 5% наповнювача (слюда, графіт, алюміній оксид).

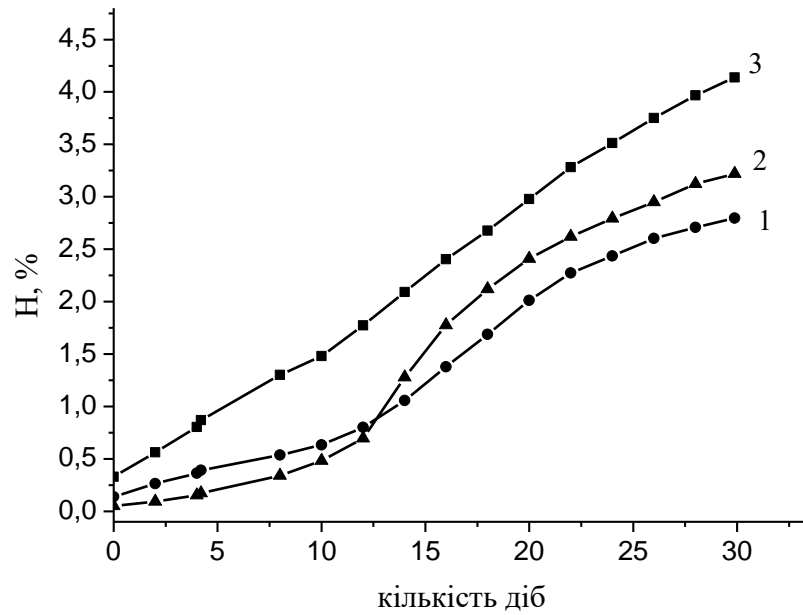


Рис. 4.2. Кінетичні криві поглинання 9% розчину ацетатної кислоти композиційними епоксидними плівками при 30 % наповненні: 1 – графіт, 2 – алюміній оксид, 3 – слюда.

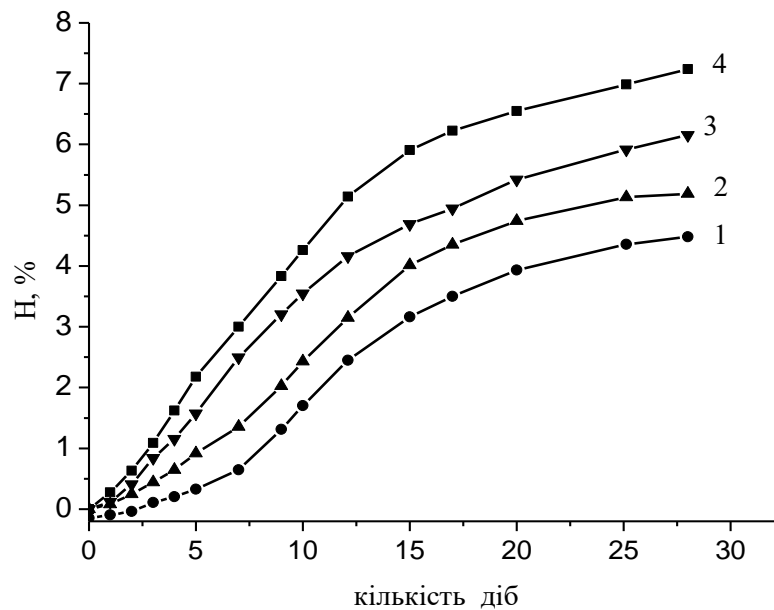


Рис.4.3. Кінетичні криві поглинання 35% розчину хлоридної кислоти композиційними епоксидними плівками, при 5% наповненні: 1 – алюміній оксид; 2– графіт; 3 – слюда; 4 – ненаповнена композиція.

Отримані залежності свідчать, що протягом досліджуваного періоду (біля 30 діб) відбувається поступове підвищення вмісту кислоти в плівці з поступовим виходом кривої $H = f(\%)$ в область насичення. Швидкість поглинання більш помітна при використанні хлоридної кислоти, що можна пояснити більшою її хімічною активністю. З іншого боку слід зазначити, що в затверджених системах етерні зв'язки досить стійкі до дії органічних і мінеральних кислот і лугів [20, 135].

Зв'язки між атомами Карбону і Нітрогену аміної групи досить стійкі до дії органічних кислот. Естерні зв'язки стійкі до дії органічних кислот і менш стійкі до дії неорганічних кислот і лугів. Такі зв'язки швидше гідролізують порівняно з зв'язками C – N в смолах, які затверджені амінами [15].

Аналогічно до кривих водопоглинання, можна зробити висновок, що введення наповнювача в загальному знижує швидкість проникнення кислоти, тобто наповнена епоксидна композиція більш стійка. При цьому найменш стійка до дії кислот є плівка, наповнена слюдою.

Основними фізико-механічними властивостями, що ми досліджували було визначення мікротвердості, яку визначали за методом Хепплера [4, 67, 98],

При дослідженні фізико-механічних властивостей утворених полімерних плівок було встановлено, що введення мінерального наповнювача суттєво впливає на їх мікротвердість і характер цього впливу значною мірою залежить, як від типу наповнювача, так і від його вмісту. Встановлено, що при введенні наповнювачів до епоксидних композитів відбуваються зміни граничного значення кінчної точки текучості (F_{∞}) або мікротвердості. Типові залежності наведено на рис.4.4 і 4.5).

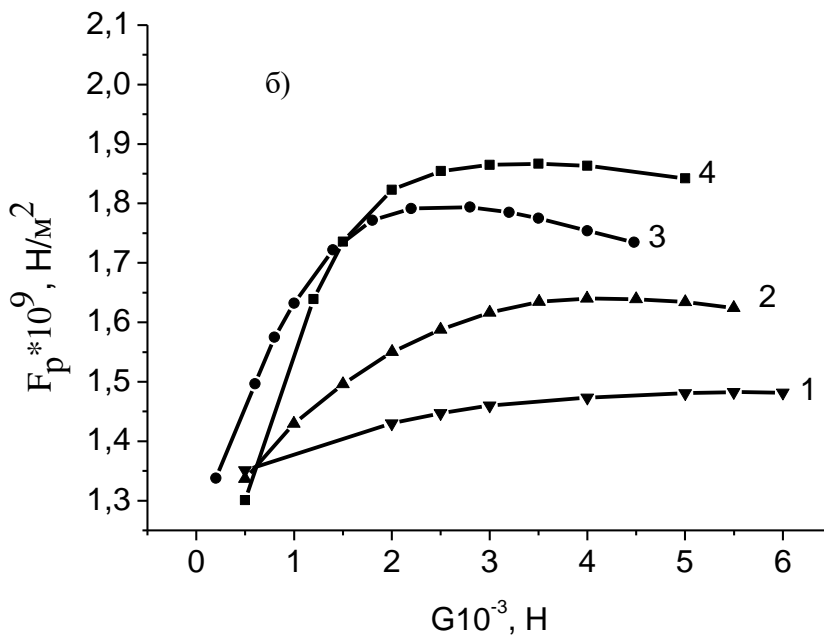
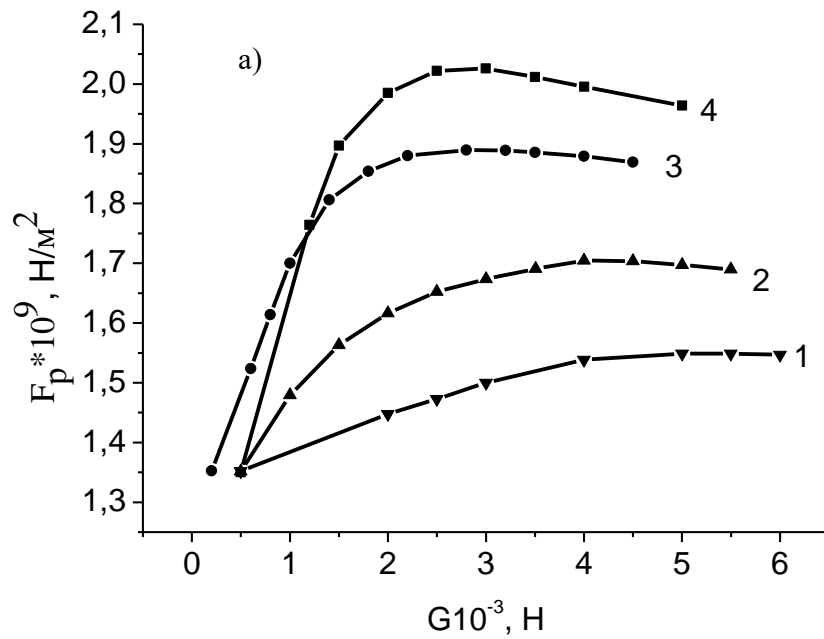


Рис. 4.4. Залежність мікротвердості від навантаження для епоксидних плівок при вмісті наповнювача а) 15%; б) –25% (мас). 1– ненаповнений композит; 2– графіт; 3 –слюда; 4– Al₂O₃.

Введення наповнювача приводить до збільшення мікротвердості утворених композитів при малих вмістах наповнювача. При цьому найбільший вплив на зміну мікротвердості спричиняє алюміній оксид (рис.4. 5, а).

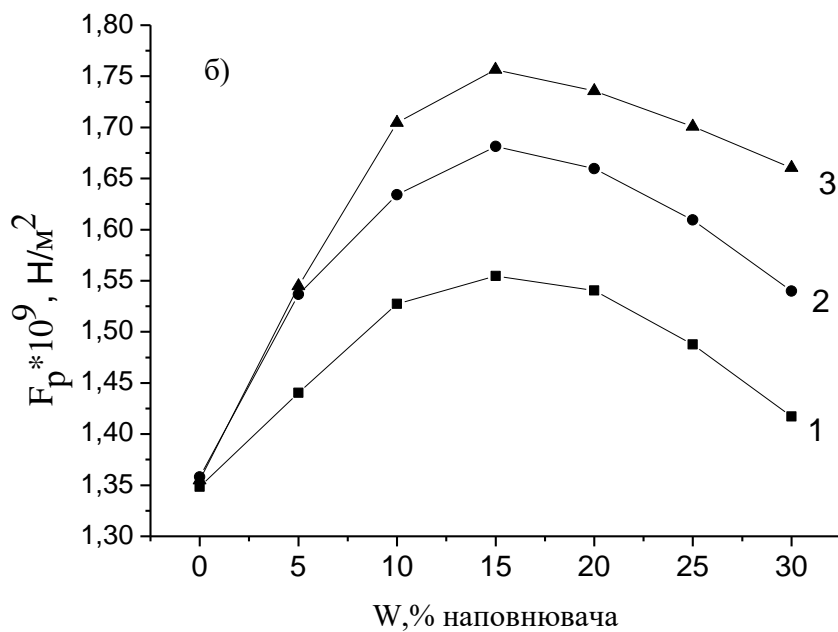
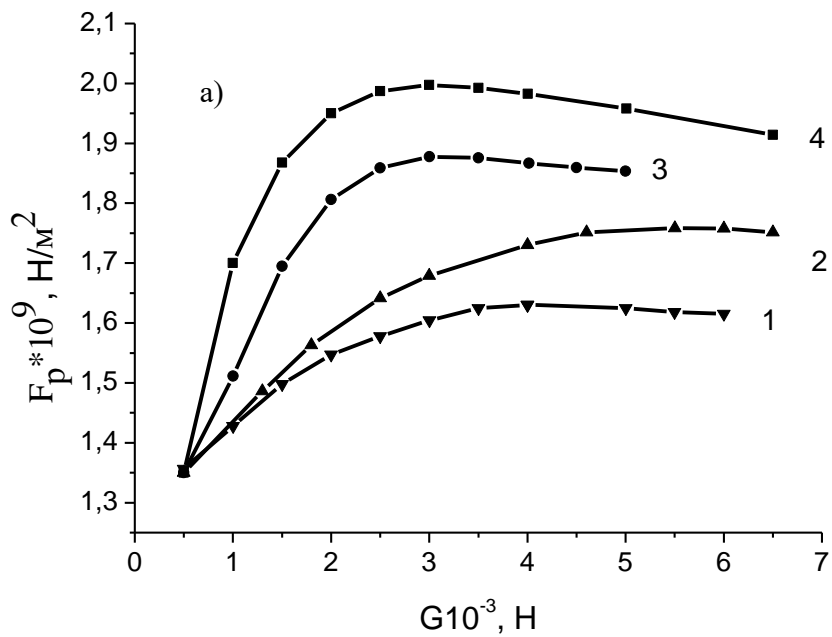


Рис 4.5. (а). Залежність мікротвердості від навантаження для композитів УП-655 - Al_2O_3 при різному вмісті алюміній оксиду Al_2O_3 (%): 1- 0; 2-2; 3 -5; 4 - 20; (б) Залежність граничної мікротвердості епоксидної композиції від вмісту полімерного наполнювача 1 - графіт; 2 - слюда; 3 - алюміній оксид.

Характер впливу компонентів значною мірою визначається хімічною будовою епоксидної матриці і мінеральних наповнювачів. При великому вмісті наповнювача (більше за 20%) в епоксидній матриці відбувається зменшення граничного значення кінчної точки текучості (F_{∞}) або мікротвердості (рис.4,5) а при 25 – 30% вмісті наповнювача мікротвердість падає внаслідок порушення цілісності самого зразка. Це можна пояснити тим, що рівень в'язкості наповненого зв'язуючого тим нижчий, чим більше дисперговано в ньому частинок наповнювача і при помірному ступені наповнення, в'язкість композиту підвищується, а при високому наповненні зменшується міцність контактів між частинками. В той же час підвищення вмісту наповнювача до 30% приводить в усіх випадках до зміщення максимуму кривих області більшого навантаження. Отримані дані підтверджують припущення про наявність певної взаємодії наповнювач-епоксидна смола, що виявляється у зростанні мікротвердості при малих вмістах наповнювача.

Як показали наші дослідження, введення наповнювача в загальному приводить до збільшення мікротвердості утворених композитів при малих вмістах наповнювача. При цьому найбільший вплив на зміну мікротвердості спричиняє алюміній оксид.

Основним типом адсорбційних центрів на поверхні алюміній оксиду і слюди є гідроксильні групи. Їх кількість буде залежати від умов термічної обробки. Гідроксильні групи можуть існувати на поверхні адсорбента у вигляді асоційованих і ізольованих OH^- груп [58, 122].

Хімічна взаємодія епоксидної смоли з наповнювачем може протікати згідно механізму взаємодії поверхневих OH^- груп з епоксидними. При адсорбції на слюді і Al_2O_3 вирішальну роль відіграє сильна специфічна взаємодія поверхневих OH^- груп і епоксидних груп молекул олігомерів з утворенням водневих зв'язків.

Необхідно передбачити, що істотний внесок в адсорбційну взаємодію у випадку Al_2O_3 вносять іони Al^{3+} . Наявність їх на поверхні приводить до прояву сильного орієнтаційного ефекту, а також до можливості зв'язування молекул олігомеру з поверхнею за рахунок утворення координаційного $\text{Al}\dots\text{O}$ зв'язку [112,

140]. При підвищенні температури адсорбційні ефекти менш виражені і їхній вплив на мікротвердість буде менш помітним. Цей факт підтверджує думку про наявність взаємодії компонентів затверджуваної системи з поверхнею високодисперсних наповнювачів (слюда, Al_2O_3) [116–119]. При вмісті наповнювача більше за 20%, він виступає як хемосорбент, вибіркового сорбент, речовина, що викликає деструкцію смоли. Цим можна пояснити зменшення мікротвердості у всіх випадках, та порушення цілісності самого зразка при 25–30% вмісті наповнювача.

Незначне збільшення мікротвердості зразків у випадку наповнення графітом обумовлене, напевно, малою концентрацією гідроксильних груп, що адсорбуються поверхнею графіту, переважанням груп $-COOH$, які малоактивні при каталізі реакцій епоксидна смола – затверджувач – наповнювач [119, 140, 141].

Отже, введення наповнювачів суттєво впливає на весь комплекс властивостей епоксидних плівок. З досліджених мінеральних наповнювачів найбільший вплив на водопоглинання та хімічну стійкість до дії кислот спричиняє слюда, що пов'язано, ймовірно, з високою концентрацією поверхневих гідроксильних груп, що діють як «пастки» для молекул води. При зростанні вмісту слюди водопоглинання і здатність до поглинання кислот зменшується, можливо за рахунок нейтралізації її поверхневих гідроксильних груп.

Введення мінерального наповнювача суттєво впливає і на мікротвердість композитів. При цьому характер впливу значною мірою залежить як від типу наповнювача, так і від його вмісту. При малих вмістах наповнювачів мікротвердість зростає. Найбільш суттєво це помітно при використанні як наповнювача алюміній оксиду [142–145].

4.3. Закономірності формування епоксидно-поліанілінового композиту

ЕД—20 / ПАН -BF₃

У даній роботі також наведені результати вивчення кінетичних закономірностей одержання та властивостей полімер-полімерних композитів на основі епоксидної смоли ЕД – 20 та поліаніліну (ПАН), легованого ТФБК.

Поліанілін ПАН одержали методом окисної полімеризації 0,2М розчину анілін сульфату в 0,5М розчині сульфатної кислоти. В якості окисника був використаний амоній персульфат, взятий в еквімолярній кількості до анілін сульфату при температурі 278К. Одержували нелеговану форму (лейкоемеральдинову основу) поліаніліну – чорний осад з темно-синім відтінком. Для одержання легованої форми ПАН – BF_3 продукт обробляли розчином ТФБК протягом 24год, промивали дистильованою водою, сушили у вакуумі при 313–333К до сталої маси [4]. Ступінь легування утворених зразків визначали, використовуючи метод ДТА. Синтезовані таким чином зразки 10% (мас.)ПАН– BF_3 , використовували, як затверджувач епоксидної смоли ЕД–20. Затвердження проводили при температурі 343–353К. Вимірювання питомої провідності композитів (ЕД-20)–ПАН– BF_3 здійснювали двох контактним методом [145], мікротвердість вимірювали на консистометрі Хепплера [146].

Хімічне структурування епоксидних сполук і формування і формування просторово-зшитої полімерної сітки може відбуватися за двома механізмами:

– реакцією поліконденсації з реагентом – з поліфункціональним реагентом – затверджувачем (діаміни, ангідриди дикарбонових кислот)

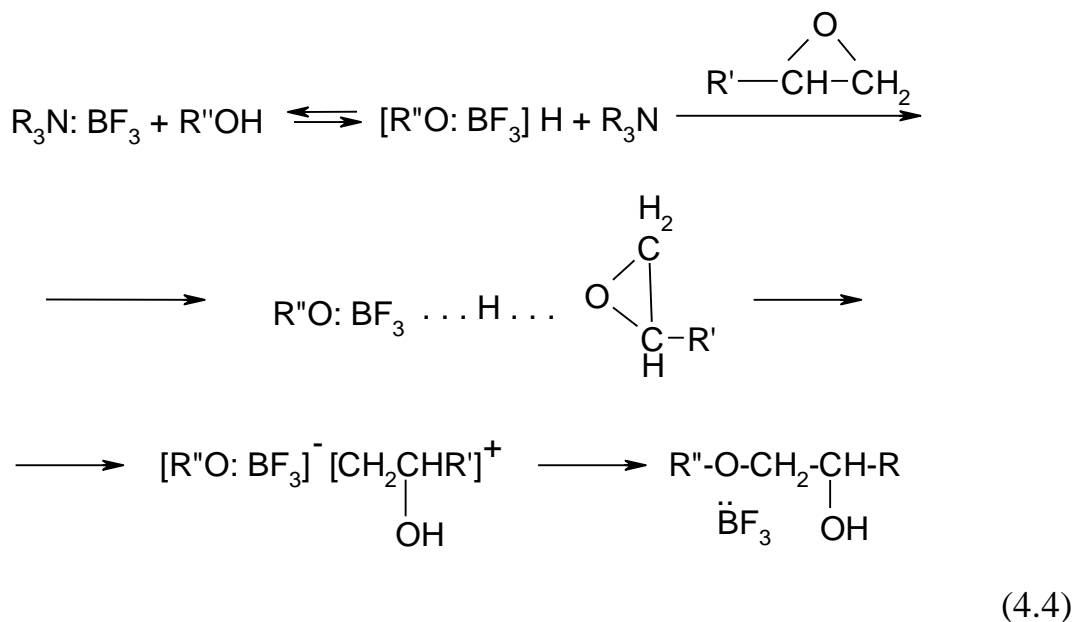
– шляхом йонної полімеризації епоксидних груп за участі каталізаторів основного типу (аніонна полімеризація) або каталізаторів кислотного типу (катіонна полімеризація). Як каталізатори кислотного типу найчастіше використовують комплекси BF_3 [3].

У цьому випадку процес розкриття (полімеризації) епоксидної смоли є кислотно- каталітична реакція, де активним центром (каталізатором) виступає комплекс ПАН – BF_3 , який утворюється при взаємодії BF_3 зі сполуками, що містять електронодонорні групи (R_2O , R_3N).

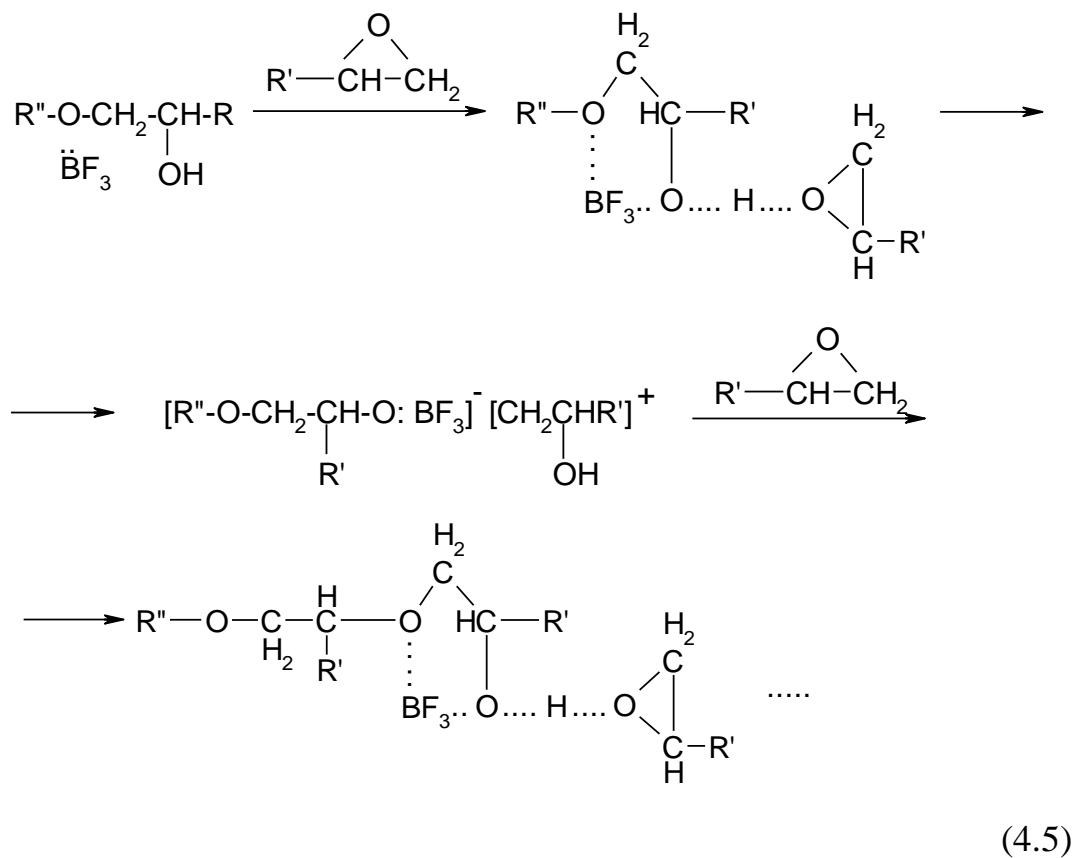
Треба відмітити, що третинний амін виступає найкращим електронодонором і може відігравати роль, як каталізатора процесу, так і отвердника. Враховуючи вище наведене очевидно, що синтезований нами комплекс поліаніліну з тетрафторборатною кислотою ПАН– BF_3 виступатиме як каталізатор кислотної полімеризації епоксидної смоли ЕД–20. Незважаючи на складний механізм

процесів полімеризації епоксидних сполук під дією BF_3 - комплексу, формування полімеризаційної сітки у цьому випадку можна зобразити наступною схемою [4]:

1. Початок росту ланцюга

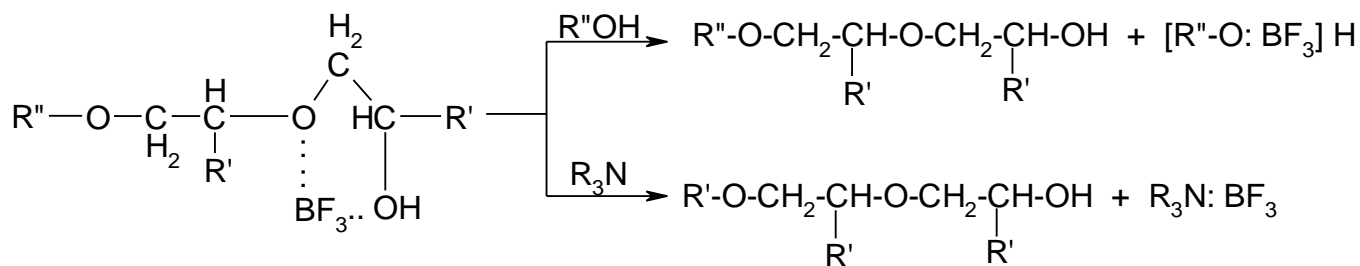


2. Продовження росту ланцюга



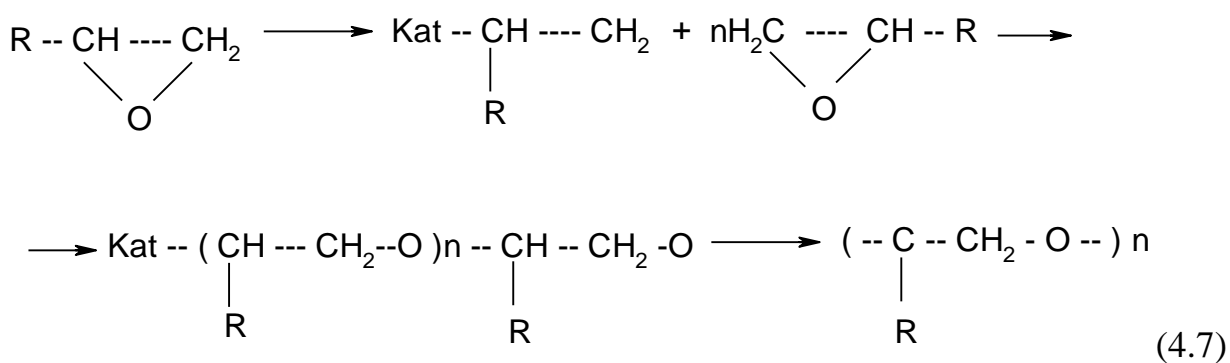
Ланцюговий механізм забезпечується шляхом внутрішньо-молекулярної передачі BF_3 від естерного атома Оксигену до атома оОксигену гідроксильної групи.

3. Обрив ланцюга:



(4.6)

Схематично і спрощено процес формування просторово-зшитої полімер-епоксидної сітки можна зобразити схемою:



Процес затвердження епоксидної смоли ЕД – 20 полімерним комплексом ПАН– BF_3 вивчали за допомогою методу диференційно-термічного аналізу (ДТА) за допомогою дериватографа Q – 1500D.

На рис 4.6. зображено ДТА-крива затвердження композиту ЕД–20 під дією ПАН- BF_3 з різним ступенем легування. Вміст ПАН– BF_3 у композиції становив 10 % мас. Наявність екзотермічного максимуму на досліджуваних ДТА-кривих свідчить, про те що даний процес затвердження є процес екзотермічний і супроводжується виділенням теплоти. Максимальна швидкість процесу затвердження для досліджуваної системи зі ступенем легування 44% моль. досягається за температури 120°C .

Процес затвердження епоксидні смоли комплексом ПАН–BF₃ з максимальним ступенем легування 48 % мол. (рис. 4.6, крива 1), відбувається при порівняно низьких температурах.

Ймовірно, що полімерний комплекс ПАН – BF₃ завдяки наявності амінних (поліанілін) та тетрафторборатних груп (BF₄⁻) виступає комплексним затверджувачем, завдяки тому, що третинний нітроген поліаніліну промотує процес активації епоксидного кільця, а тетрафторборат-аніони беруть безпосередню участь в процесі формування полімерної матриці за механізмом реакції катіонної полімеризації. Завдяки цьому затвердження може відбуватись за невисоких температур.

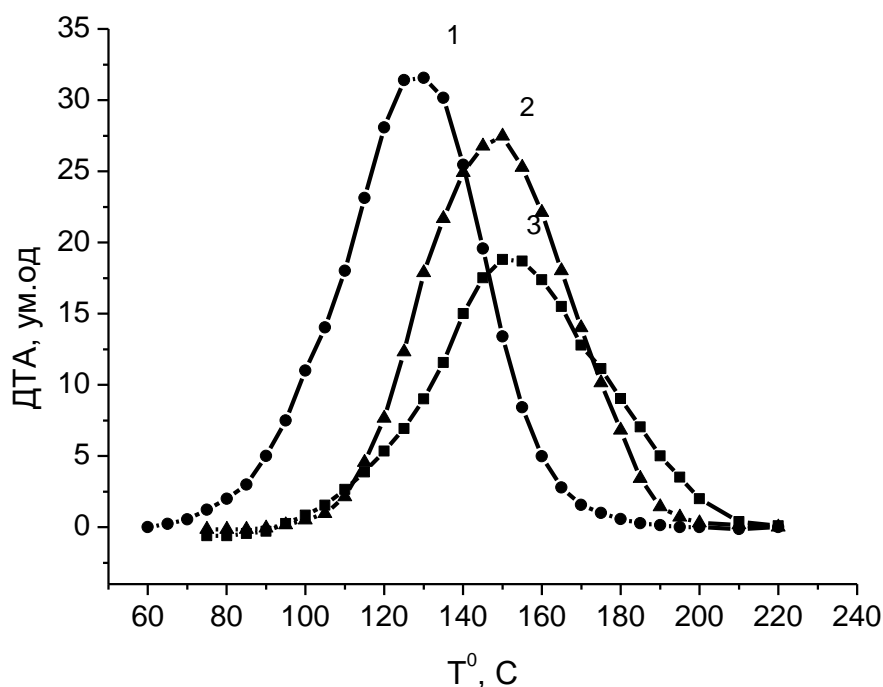


Рис. 4.6. Диференціальні криві затвердження епоксидного композиту ЕД–20 ПАН–BF₃ з різним ступенем легування (% моль) : 1 –48; 2–36; 3–30.

За площею максимуму обмеженого ДТА– кривою було визначено значення ентальпії затвердження епоксидної смоли ЕД – 20 під дією полімерного комплексу ПАН – BF₃ із різним ступенем легування. Значення $\Delta H_{\text{затв.}}$ (кДж/моль

епоксидних груп) наведені в таблиці 4.2. Для порівняння там наведені дані, щодо затвердження епоксидної смоли ЕД – 20 під дією амінного затверджувача ПЕПА.

Таблиця 4.2

Залежність ентальпії затвердження від ступеня легування комплексу ПАН– ТФБК

Ступінь легування, % мол.	ΔH . (кДж/моль епоксидних груп)
30	66
36	73
48	83
ЕД–20 –ПЕПА(12%мас)(10)	110–118

Згідно даних таблиці 4.2. можна зробити висновок, що при зростанні ступеня легування тепловий ефект процесу затвердження даної систем зростає. Проте ці значення є меншими порівняно зі значенням теплоти затвердження під дією манного затверджувача ПЕПА. затвердження під дією комплексу ПАН– BF_3 відбувається з меншими тепловим ефектом. Одержані результати свідчать, що при використанні полімерного комплексу на основі поліаніліну для затвердження епоксидної смоли ЕД–20 можна суттєво поліпшити фізико-хімічні властивості утвореного полімер-полімерного композиту.

4.4. Мікротвердість і електропровідність епоксидних композитів з електропровідним полімерним наповнювачем

Електропровідні епоксидні композити використовуються в електротехнічній, електронній, радіотехнічній та інших галузях виробництва для отримання струмопровідних адгезивів, герметиків, заливних композицій та антистатичних покриттів на металічних і неметалічних поверхнях. На даний час відомо багато способів отримання струмопровідних епоксидних композицій, які можуть бути використані як клеї чи адгезиви [76].

До складу таких композицій входять: епоксидний олігомер, затверджувач, металічний або вуглецевий наповнювач. Незважаючи на різноманітність методів отримання електропровідних полімерних композитів, всі вони не позбавлені недоліків в тій чи іншій мірі, а саме: 1) високий вміст і вартість металічного наповнювача (понад 70 мас.% Ag або іншого металу) [72]; 2) швидке седиментаційне розшарування композиції [31] через велику різницю в густині полімерної матриці і наповнювача; 3) низькі фізико-механічні характеристики – внаслідок чого композицію не можна застосовувати для формування виробів певної форми, як герметик чи адгезив [9, 143];

4) складна двостадійна процедура отримання струмопровідної композиції, використання дорогих і токсичних розчинників. Тому нами був розроблений метод отримання електропровідного епоксидного композиту на основі епоксидної смоли ЕД – 20 і поліаніліну, легованого ТФБК з різним ступенем легування.

При використанні ПАН– ТФБК в композиціях з епоксидними смолами, як катализатор, і одночасно, як амінний затверджувач виступає поліанілін [3]. Коли зростає кількість легуючого компонента, то кількість поліаніліну пропорційно зменшується, а енергія активації відповідно зростає. Тому полімерна сіль ПАН –BF₃ завдяки наявності амінних (поліанілін) та фторборатних груп (BF₄⁻) виступає комплексним високоефективним затверджувачем, завдяки тому, що вторинні аміногрупи ПАН промотують процес активації епоксидного кільця, а тетрафторборат – аніони приймають безпосередню участь в каталітичній реакції затвердження. Завдяки цьому затвердження може відбуватися при невисокій (323К) або кімнатній температурі з виділенням теплоти в результаті екзотермічної реакції.

Електричні властивості полімер-епоксидних композитів, за винятком процесів легування епоксидно-амінних плівок [9], майже не вивчені. Для дослідження електричних властивостей отриманих нами композитів на основі епоксидної смоли ЕД – 20 та ПАН – BF₃, що одночасно діє як затверджувач і наповнювач епоксидної композиції, використано стандартний 2-х зондовий метод [145, 146].

Для виготовлення зразків наважку дрібнодисперсного ПАН–BF₃ (0,2г) при інтенсивному перемішуванні додавали до 0,8г епоксидної смоли ЕД–20, витримували 5 хвилин під дією ультразвуку. Після цього заливали у циліндричну скляну ємність діаметром 1,2см. Затвердження композиції проводили при температурі 343 К протягом 60хвилин. З отриманого композиту формували зразки у вигляді таблеток висотою 3-5мм, які використовували для вимірювання питомого опору і мікротвердості. Отримані результати наведені на рис. 4.7– 4.8

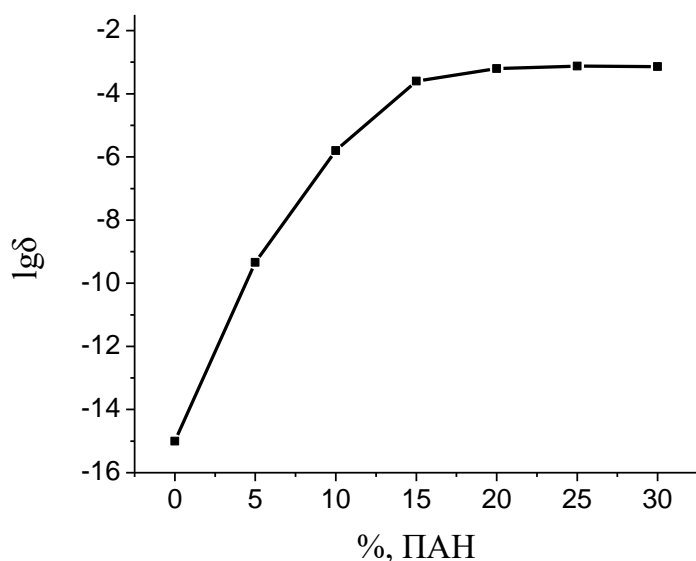


Рис. 4.7. Залежність логарифму питомої провідності полімер-епоксидної композиції від вмісту ПАН–ТФБК (ступінь легування 36%мас.)

Як можна бачити з рис. 4.7. характер залежності електропровідності від концентрації ПАН досить складний і подібний до перколяційних залежностей, встановлених раніше для композитів ПВС–поліаміноарен та ПММА –ПАН [1]. При зростанні вмісту наповнювача ПАН – BF₃ до 10–15% значення питомої електропровідності зростають на 9–11 порядки (від 10⁻¹⁵ См/м, що відповідає електропровідності ненаповненої епоксидної матриці) до 10⁻⁶ – 10⁻⁴См/м. Поріг перколяції епоксидно-поліанілінових композитів становить 2,5 – 5% ПАН – BF₃.

Такі високі значення питомої провідності зумовлені з одного боку малим опором ПАН– BF₃, а з іншого – можливо обумовлені утворенням структури, де поряд із зшитю полімерною матрицею формується власна сітка полімерного

наповнювача [147]. При збільшенні вмісту ПАН–BF₃ понад 25% значення питомої провідності дещо зменшуються, що можливо пов'язано з погіршенням механічних властивостей композиту.

Мікротвердість визначали за методом Хепплера [148], відповідні дані наведені на рис. 4.8 (а, б)

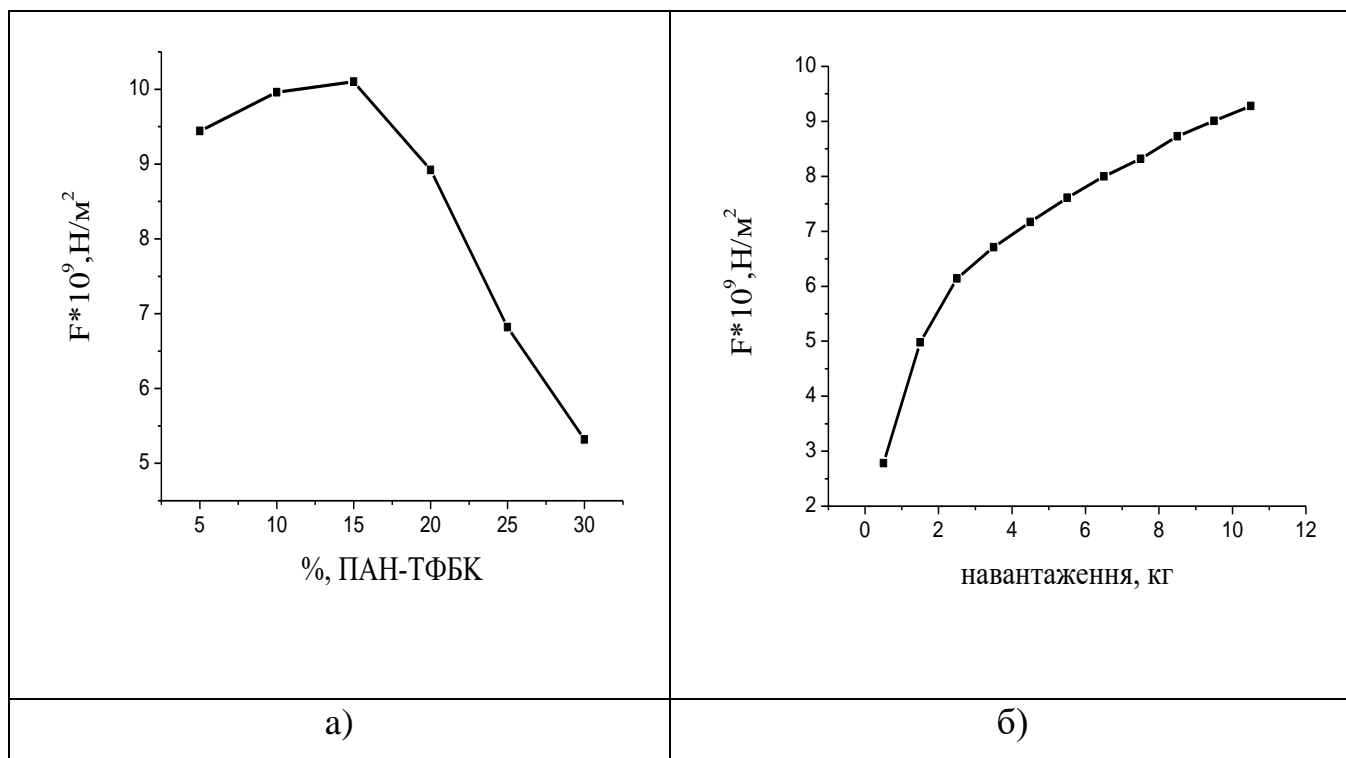


Рис. 4.8. Залежність граничної мікротвердості полімер-епоксидної композиції ЕД–20–ПАН–ТФБК від навантаження (а) та від вмісту ПАН–ТФБК (б)

Дослідження показали, що введення полімерного наповнювача суттєво впливає на мікротвердість, причому характер цього впливу значною мірою залежить від вмісту ПАН – BF₃. При вмісті полімерного наповнювача до 20% спостерігається зростання граничного значення кінчної точки текучості (F_{∞}) або мікротвердості (рис 4.8.), а при подальшому зростанні вмісту наповнювача до 25–30% порушується цілісність самого зразка. Згідно отриманих даних можна зробити припущення, що існує сильна взаємодія у композиті ПАН–епоксидна смола, що проявляється у зростанні мікротвердості при малих вмістах ПАН– BF₃. При досягненні порогу перколяції ($\phi=5\%$) можливе утворення власної електропровідної сітки (нескінченного кластера провідності) всередині

епоксидної матриці. При великих вмістах наповнювача (понад 20-25%) формується окрема фаза ПАН, і тому погіршуються показники міцності (мікротвердості). Можливо внаслідок цього і відбувається зменшення питомої провідності композиту .

Вигляд термомеханічних кривих епоксидно-поліанілінових композитів (рис.4.9.) в цілому подібний до отриманих раніше для епоксидно-амінних [149], однак температури склування, високоеластичної деформації та деструкції значно перевищують відомі. (див.табл. 4.3.)

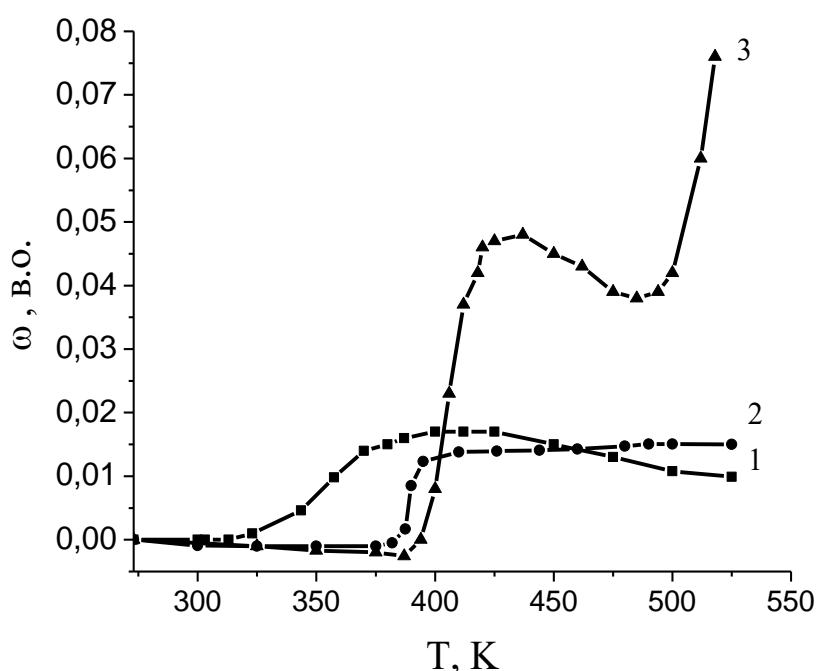


Рис.4.9. Термомеханічні криві епоксидно-поліанілінових композитів, отриманих під дією ПАН– VF_3 (10 мас.%) з різним рівнем легування, ПАН, моль%: 1 – 44; 2 – 36; 3 – 30.

Ефект від’ємної деформації зразків на початкових стадіях пов’язаний з температурним ефектом лінійного розширення зразка. Крута висхідна ділянка термомеханічної кривої є результат розторможування рухливості кінетичних сегментів полімерної матриці (α -релаксаційний процес) і перехід системи в область високо еластичності. На основі термомеханічних кривих були визначені температури склування T_c досліджуваних систем.

Термомеханічні властивості епоксидно-поліанілінових композитів на основі
ЕД-20 і ПАН- BF_3 (10 мас.%)

Ступінь легування, моль %	Температура склування, T_c , К	Температура високо-еластичності, T_e , К	Температура початку розкладу T_p , К
30	348	380	>533
36	383	395	>523
44	376	400	>503
48	385	424	>490
ЕД-20– ПЕПА (12 мас%)	343	365	>523

В таблиці 4.3. наведені значення температур переходу полімерів у високо еластичний стан T_e та температура початку термічного розкладу полімерної матриці T_p . Також для порівняння в даній таблиці приведені термомеханічні характеристики епоксидного полімера, затвердженого амінім затверджувачами – поліетиленполіаміном (ПЕПА) [149].

Одержані результати свідчать, що при використанні епоксидної смоли ЕД-20, як затверджувача полімерної композиції ПАН- BF_3 , можна покращити термомеханічні властивості епоксидного полімеру. Збільшення вмісту ПАН- BF_3 в композиті приводить до помітного зростання температури склування та температури високоеластичності, що вказує на покращення термодформаційних характеристик полімерної матриці в умовах дії механічних навантажень. В той же час слід відмітити, що використання в якості затверджувача ПАН- BF_3 з максимальним ступенем легування 48% призводить до зміщення початку термомеханічного розкладу епоксидного полімеру (T_p) в область нижчих температур (таб.4.3., рис. 4.9., крива 3). Це може свідчити про деяке погіршення термічної стійкості полімерної матриці. Причиною цього може бути як формування дефектної полімерної матриці внаслідок високої швидкості отверднення під дією високолегованого зразка поліаніліну, так і наявність надлишкових (незв'язаних у вузлах просторової полімерної сітки) функціональних груп затверджувача і епоксидного олігомеру, які при високих

температурах можуть виступати як центри генерації активних радикалів і ініціювати процес термічної деструкції [149].

Отже, на основі проведених досліджень нами встановлено [3, 115], що поліанілін, легований тетрафторборатною кислотою (ТФБК) при рівні легування 30–50 мол.%, може бути використаний одночасно як затверджувач епоксидної композиції і як струмопровідний полімерний наповнювач. Однак, як показали електричні та фізико-механічні властивості отриманих композитів, існує доволі чітка область концентрацій (співвідношення компонентів), в якій досягається бажаний технічний результат. Тільки при вмісті ПАН–BF₃ 15...25 мас.% досягається утворення полімер-епоксидної композиції з високою питомою провідністю і достатньою міцністю (мікротвердістю). При меншому вмісті (до 15%) наповнювача ПАН–BF₃ утворюється композит з високим опором (10¹¹...10¹² Ом·см). Коли вміст наповнювача перевищує 25 мас.%, значно погіршується механічна міцність і цілісність самого епоксидного композиту.

ПІСЛЯМОВА

Завдяки унікальним властивостям композити на основі епоксидних полімерів є незамінними у багатьох сферах застосування.

Однак, використання епоксидних композитів в жорстких умовах, зокрема - під впливом агресивних середовищ, зумовлює підвищення вимог до експлуатаційних характеристик епоксидних композитних матеріалів. Тому створення нових композиційних матеріалів на основі епоксидних смол є одним з головних завдань сучасного матеріалознавства.

Використання затверджувачів дозволяє отримувати різноманітні епоксидні матеріали. Співвідношення затверджувача і епоксидної смоли повинно знаходитися в межах, обумовлених хімічними властивостями компонентів. Так, недостача або надлишок затверджувача істотно знижує якість епоксидного матеріалу

Отвердіння епоксидних композитів відбувається в умовах, як холодного так і гарячого затвердіння. Виділяють затверджувачі холодного (ПЕПА, ТЕТА) гарячого завершення (малеїновий ангідрид, ДЕТА і інші). Для одержання епоксидних композитів з наперед заданими властивостями необхідно володіти знаннями щодо кінетичних закономірностей процесів їх затвердження. Тому методом ДТА було вивчено вплив затверджувачів різної природи на кінетику формування епоксидних полімерних композитів на основі епоксидних смол: а саме галогензаміщеної УП-655 та діанової ЕД-20, і вибір на цій основі оптимальних співвідношень смола-затверджувач.

Було встановлено, що процес формування і властивості епоксидних композитів визначаються кінетичними параметрами їх затвердження, типом затверджувача і його вмістом в композиції. Природа епоксидних олігомерів, затверджувачів, їх вміст також впливають на хімічну стійкість епоксидних композитів. Встановлено, що полімери амінного затвердження менш стійкі до впливу води і кислот, а більш стійкі дії лугів, що можливо, пояснюється високим вмістом гідроксильних груп ОН.

Одним зі способів поліпшення фізико-механічних властивостей епоксидних композитних композитів є введення у матрицю різних за хімічною природою

дисперсних і волокнистих, а також полімерних наповнювачів. Введення наповнювачів у епоксидні композити супроводжується зміною комплексу властивостей одержаного полімеру: підвищується його механічна міцність, поверхнева твердість, зростає теплостійкість. Введення різноманітних наповнювачів в полімерну матрицю дає можливість отримати композит зі специфічними електричними, термічними та механічними властивостями.

В даній роботі було вивчено взаємний вплив неорганічних наповнювачів: графіт, слюда, титан(IV) оксид, алюміній оксид і діелектричної епоксидної матриці на кінетичні властивості процесу отвердіння наповнених епоксидних композитів. Отримані експериментальні дані дозволяють зробити висновок про те, що природа і вміст наповнювача помітно впливають на термічні, кінетичні параметри даного процесу, а також на хімічну активність (водо-, кислото-, стійкість до дії дугів та різноманітних розчинників, а також інші показники композиційних полімерних матеріалів). Стійкість до дії хімічних реагентів буде визначатися складною взаємодією в системі олігомер – затвердувач – наповнювач. Механізм міжфазної взаємодії в системі полімер – наповнювач дуже складний і повністю не з'ясований, (крім лінійних кристалічних і в меншій мірі аморфних полімерів). Формування епоксидних полімерів відбувається в результаті затвердження низькомолекулярних олігомерів в присутності наповнювача тобто наповнювач впливає, як на молекулярну структуру, так і на надмолекулярну структуру, а також на процес затвердження олігомерного звязуючого, вступаючи у хімічну взаємодію з реакційно здатними групами епоксидних затверджувачів. Більшість наповнювачів характеризуються великим вмістом гідроксильних груп у своєму складі, які і відіграють велику роль при взаємодії наповнювача з олігомерам, особливо з епоксидними смолами.

При дослідженні фізико-механічних властивостей утворених полімерних плівок було встановлено, що введення мінерального наповнювача суттєво впливає на їх мікротвердість і характер цього впливу значною мірою залежить як від типу наповнювача, так і від його вмісту. Встановлено, що при введенні наповнювачів до епоксидних композитів відбуваються зміни граничного значення кінчної точки текучості (F_{∞}) або мікротвердості

Вперше встановлено, що поліанілін, легований тетрафторборатною

кислотою може бути використаний одночасно як отверджувач епоксидної композиції і як струмопровідний полімерний наповнювач.

Вивчено електричні, механічні та термомеханічні властивості епоксидно-поліанілінових композитів. Виявлено зв'язок між електричними та механічними властивостями композитів, підвищення термічної стійкості епоксидних матеріалів за рахунок введення ПАН –VF₃.

У цій праці наведено результати вивчення кінетичних закономірностей одержання та властивостей полімер-полімерних композитів на основі епоксидної смоли ЕД-20 та поліаніліну, допованого ТФБК. Поєднання в одному комплексі ПАН–VF₃ властивостей отвердника та електропровідного компонента дає змогу суттєво спростити процес одержання електропровідного епоксидного полімеру, при невисокому вмісті ПАН –VF₃ (10-15%) епоксидно-поліанілінові композити, які характеризуються питомою електропровідністю на рівні 10⁻⁶–10⁻⁴См/м, високими термічними та фізико-механічними властивостями, що дає змогу використовувати такі композити для виготовлення антистатичних покриттів, електропровідних адгезивів, електродів тощо

Завдяки унікальним властивостям композити на основі епоксидних полімерів є незамінними у багатьох сферах застосування.

ЛІТЕРАТУРА

1. Мартинюк Г.В. Фізико-хімічні властивості композитів спряжених поліаміноаренів з діелектричними полімерними матрицями: дис.. канд. Хім. наук: 02.00.04/ Мартинюк галина Валентинівна. Львів, 2008.– 139с.
2. Электроактивные полимерные материалы / С.П. Мамуня [та ін.]. Альфа Реклама, 2013.– 402с.
3. Патент на винахід № u 200613971 України. Спосіб отримання струмопровідної епоксидної композиції / О.І. Аксіментьєва, В.П. Закордонський, Г.В. Мартинюк, А.І. Крупак (Україна); заяв 28.12.06; опубл.25.06.20007, Бюл. № 9.
4. Синтез та фізико-хімічні властивості епоксидно-поліанілінових композитів Закордонський В.П. / В.П. Закордонський, О.І. Аксіментьєва, Г.В. Мартинюк [та ін.] // Вісник Львівського університету. Серія хім.–2008.– Вип. 49. Ч.2. – С.118–125.
5. Стухляк Д. Епоксикомпозитні матеріали, модифіковані ультрафіолетовим опроміненням / П. Д. Стухляк, А.В.Букетов. – Тернопіль: Збруч. – 2009. – 237с.
6. Epoxy resins / Н. Q. Pham, М. J. Marks // Encyclopedia of polymer science and technology: 12 Vol. / Н. F. Mark. – John. Wiley & Sons, 2004. – Vol. 9. – P. 678–804.
7. Закордонський В.П. Кінетичні закономірності одержання і фізико-хімічні властивості епоксидно-поліанілінових композитів / В.П. Закордонський, А.І. Крупак, О.І. Аксіментьєва // Вісник Львівського університету . Серія хім.– 2008. – Вип. 49. Ч.2.–С. 307–311.
8. Закордонський В. Термічна стійкість епоксидно-поліанілінових композитів / В. Закордонський, А. Крупак, О. Аксіментьєва // Вісник Львівського університету Сер. хім. – 2009. –Вип. 50. –С. 271–280.
9. Эпоксидные олигомеры и клеевые композиции / Ю.С. Зайцев, Ю.С. Кочергин, Н.К. Пактер, Р.В. Кучер. –Киев: Наукова думка, 1990.–186с.
10. Воробйов А. Епоксидні смоли / А. Воробйов // Компоненти та технології – 2003. –№ 8 – С. 170–173.

11. Клебанов М.С. Эпоксидные смолы и материалы на их основе / М.С. Клебанов // Пласт. массы. –2003. –№ 11. –С. 26–27.
12. Композиционные материалы на основе эпоксидианового олигомера / О.Д. Суменкова, В.С. Осипчик, Е.Д. Лебедева [та ін.] // Пластические массы. – 2003, № 1. – С.23–25.
13. Клеевые композиции на основе модифицированных эпоксидных смол [Текст] / Ю. С. Кочергин, Т. А. Кулик, Т. И. Григоренко // Пластические массы. – 2005. – № 10. – С. 9–16.
14. Братичак М.М. Формування зшитих структур на основі епоксиолімерних композицій / М.М. Братичак, О.І. Кутень, М.Б. Гагін // Укр. хім. журнал. – 2005. – Т.71, № 6. – С. 124–127.
15. Букетов А. В. Фізико-хімічні процеси при формуванні епоксикомпозитивних матеріалів /А. В. Букетов, П.Д. Стухляк, Є. М. Кальбе.- Тернопіль: Збруч, 2005. –182с.
16. Аверко-Антонович И. Ю. Методы исследования структуры и свойств полимеров / И. Ю Аверко-Антонович, Р. Г. Бикмулик. – Казань: КХТУ, 2002. – 234с.
- 17 Чернин И. З. Эпоксидные полимеры и композиции / И. З. Чернин, Ф. М. Смахов, Ю. В. Жердев. — М. : Химия, 1982. — 232 с. (рос.)
18. Бабич В.Ф. Физико-химия многокомпонентных полимерных систем: В 2-х т./ В.Ф. Бабич, М.Т. Брык, Р.А. Веселовский. – Киев: Наук. думка, 1986.–Т1.–376с.
19. Пакен А.М. Эпоксидные соединения и эпоксидные смолы; пер. с нем./ Под ред. П.С. Эфроса.–Л: Госхимиздат, 1962. – 963с.
20. Ли Х. Справочное руководство по эпоксидным смолам. / Х. Ли, К. Невилл; пер. с англ. под ред. Н.В. Александрова.– М: Энергия, 1973. –415с.
21. Мошинский Л. Эпоксидные смолы и отвердители / Л. Мошинский. – Тель-Авив: Аркадия пресс ЛТД, 1995. –370с.
22. Энциклопедия полимеров: в 3 т.- М.: Сов. Энцикл., 1972-1977.
23. Мэпсон Дж. Полимерные смеси и композиции / Дж. Мэпсон, Л. Сперлинг. – М: Химия, 1979. – 438с.
24. Отвердители эпоксидных смол. Обзор информации. М.: НИТЭХИМ.–1976.– 47с.

25. Epoxy nanocomposites – fracture and toughening mechanisms / B. Wetzel, P. Rosso, F. Hauptert, K. Friedrich [et al.] // Eng. Fract. Mech. – 2006. – Vol. 73, No 16. – P. 2375–2398.
26. Cecere J.A. Morphology and properties of epoxy resins / J.A. Cecere, Y.E. Grath // Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr. – 1986, – V27, №1. – P.299–301.
27. Структура та властивості полімерних композитів на основі епоксидного полімера, поліаніліну та оксиду металу Al(III) або Fe(III) / В. І. Штомпель, В. О. Віленський, В. Л. Демченко [та ін.] // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології Nanosystems, Nanomaterials. – 2012, Т. 10, № 3. – С. 543–551.
28. Borton J.M. Some aspect of epoxy resins cure reaction / J.M Borton // "Crosslinked Epoxies. Prag. Meet Macromol. 9th Discuss. Conf., Prague, July 14–17, 1986 Programme". – Prague, 1986. – ML. 4. – P.32-46.
29. Патент на винахід №51962А, України. Спосіб отвердіння епоксидної композиції / Т.М. Пехтерева, С.Ю. Сурков, С.П. Зівцев, Л.М. Капкан, О.Ю.Червінський, І.О.Кулік, Т.О.Кулик, Ю.С. Кочерпін, Ю.І. Смирнов (Україна); заявл. 22.11. 2001; опуб. 16.12.2002, Бюл №12.
30. Горшунов А.В. Теплофизические свойства полимерных композиционных материалов на основе эпоксидного олигомера ЭД—20/ А.В.Горшунов, Т.Г.Сичкарь, В.П.Гордиенко // Пластические массы.– 2006.— № 6. – С. 10—12.
31. Нікітішин Є. Ю. Вдосконалення методики визначення епоксидних груп у смолах / Є. Ю. Нікітішин, Т. В. Чайківський, З. Г. Піх // Вісн. Нац. ун-ту "Львів. політехніка". – 2005. – № 529. – С. 130–132.
32. Маркевич М.А. Вклад реакции эпоксид – гидроксил в образовании сетчатых полимеров на основе эпоксидных олигомеров и дициандиамина /М.А. Маркевич, В.И. Иржак // Високомол. Соед., А. –1986. – Т26. – С.60–65.
33. Изучения влияния отвердителя на свойства и процесс отверждения эпоксидного олигомера ЭД-20 /До Динь, Чунг, Тхе Ву, Хоанг [и друг.] // Пластические массы. – 2010. – №10. – С.53–55.
34. Полимеризация мономеров на поверхности твердых тел как новый способ ее декорирования / Л.П. Янова, В.А. Кузнецов, А.Е. Чалых [и друг.] // Журнал физическая химия. – 1977.–Т.51.– №6. С.1451–1453.

35. Свойства композиций на основе эпоксидной диановой смолы и полидиенуретановых олигомеров с концевыми эпоксидными группами / И.И. Лычкин, В.С. Сухов, Л.А. Ростовцева [и друг.] // Изв. Вузов. Химия и хим. технология. – 1985. – №11. С.98–102.
36. Структурный переход жидкость-стекло в процессах образования густосшитых эпоксидных сеток. Влияние перехода на свойства полимеров / О.Б. Саламатина, Р.М. Винник, С.А. Артеменко [и друг.] // Высокомолекул. соед. –1981. –Т. 23.– № 10. –С. 2360–2373.
37. Sickfild J. Application of thermal analysis for the investigation of epoxy resins / J. Sickfild, W Mielke // Prog.Org. Coat. – 1984. –Vol.12. – P.27–116.
38. Rozenberg B.A. Kinetics and mechanism of epoxy oligomers curing / B.A. Rozenberg // “Crosslinked Epoxies. Prag. Meet Macromol.9 th Discuss. Prague, July 14-17, 1986. Programme”.–Prague. –1986.–ML.3.– 318p.
39. Nagarjuna Reddy Paluvai. Synthesis and Modifications of Epoxy Resins and Their Composites: A Review / Reddy Paluvai Nagarjuna, Nagarjuna Smita, S.K Nayak // Polymer-Plastics Technology and Engineering. – 2014. Vol. 53. – P.1723– 1758.
40. Toussaint A. DSC and DMA analysis of the curing of a liquid epoxy resin with diamines / Toussaint A. , Cuypers P.D, Mout L // J. Coat. Technol. – 1985.– Vol. 57. – №728 – P.71– 75.
41. Barton J.M. Differential Scanning Calorimetry Cure Studies of Tetra-N-glycidyl-diaminodiphenylmethane Epoxy Resins 3 - Reaction with Dicyandiamide / J.M. Barton, D.C.B Greenfield // Brit. Polym. J.– 1986. – Vol. 18.– №3.– P.196– 200.
42. Schiraldi A., Beldini P., Samanul G, Gardenal M. DTA- traces of epoxy resin and composites. Effect of fiber on polymerization kinetics.– J. Therm. Anal., 1984. – Vol.29.– P.645– 654.
43. Borchardt H.J. The application of differential thermal analysis to the study of reaction kinetics / H.J. Borchardt, F. Daniels // J. Amer. Chem. Soc. – 1957.– Vol.79.– P.41– 60.
44. Zakordonskiy V.P. Thermal Degradation of Epoxy Polymers. Method of the Evaluation of Kinetic Parameters on the Base of Thermogravimetric Data / V.P.

Zakordonskiy, S.Y. Hnatyshin, M.M. Soltys// Polish J. Chem. – 1998. – Vol.72.– P. 2610 – 2620.

45. Закордонський В.П. Методичні вказівки до вивчення методів термічного аналізу полімерів / В.П. Закордонський.– Львів: ЛДУ. – 1993.– 20с.

46. Закордонский В.П. Влияние содержания отвердителя на процесс тепловыделения при отверждении эпоксидно-аминных композиций / В.П. Закордонский, Е.И. Аксиментьева, Г.В. Мартинюк // Вестник Львов. ун-та – 1989.– Сер. Хим. вып. 30.– С.52– 53.

47. Куксін А. М. Кінетика тверднення епоксиполіуретанових композицій / А. М. Куксін, В. В. Мужев, А. Є. Нестеров, Є. В. Лебедєв // Укр. хим. журн. – 2002. – 68, № 3-4.– С. 1211– 24.

48. Закордонский В.П. Реология и кинетика реакций эпоксид-амин при формировании эпоксидного полимера / В.П. Закордонский, Р.В. Складанюк // Высокомолекул. соед. – 1998. – Т.40А. – №7. – С.1104 – 1109.

49. Липатов Ю.С. Физико-химия наполненных полимеров / Ю.С. Липатов. – М: Химия. – 1977. – 304с.

50. Феноменологическое описание кинетики отверждения реакционно-способных олигомеров / С.Г. Куличихин // Тезисы 3 Всес. Конф. По олигомерам. Одесса. Черноголовка, 1986. – С.211.

51. Савчук П.П., Косторнов А.Г., Кашицький В.П. Вплив технологічних параметрів на властивості епоксидних композиційних матеріалів Савчук П.П. Вплив технологічних параметрів на властивості епоксидних композиційних матеріалів / П.П. Савчук, А.Г. Косторнов, В.П. Кашицький // Вісник Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника. Серія хімія. – Івано-Франківськ: Гостинець.- 2008. – Випуск VI. – С. 56– 64.

52. Мартинюк Г.В. Отвердіння епоксидних олігомерів при різному співвідношенні епоксидна смола-отверджувач / Г.В. Мартинюк, С.Гроголь, І. Нечипорук [та інш.] //«Фізика. Нові технології навчання». Зб.наук.праць студентів і молодих науковців. Кіровоградський державний педагогічний університет імені Володимира Винниченка. – 2011.– С.21–25.

53. Мартинюк Г.В. Мономер-полімерні перетворення при формуванні епоксидних композитів/ Г.В. Мартинюк, І.В. Мартинюк, Н.Т. Скорейко Н.Т //

Фундаментальні та прикладні дослідження в сучасній хімії: зб.тез II Міжн. заочна наук.- практ. Конф. молодих вчених. – Ніжинський державний університет імені Миколи Гоголя. Ніжин.- 2015. –С. 157–262.

54. Вплив природи отверджувача на процес отвердіння епоксидних композитів / Г. Мартинюк, В. Закордонський, І. Мартинюк, Наталія Скорейко [та ін.] // Львівські хімічні читання: зб.тез XV конф. “Львівські хімічні читання – 2015”, Львів, 24– 27 травня 2015.– Ф. 38.

55. Reactivite du groupement epoxyde visa dune amine aromatique jn foction de l'enuzonnement moleculaire / Grenier-Loustalot M.F., Cazaux F., Beregoechea J., Granier P. // Eur.Polym. J.– 1986, Vol.22, №6.– P.471– 480.

56. Steinmann B. Kinetics and mechanism of anhydride curing of a diglycidylester / B. Steinmann // Crosslinked Epoxies. Prag. Met. Macromol. 9th Discuss.Conf., Prague, Jule 14– 17 Programme – Prague, 1986.– P.17.

57. Spacek V. The kinetics of model reactions of curing epoxy resins with amines / V. Spacek, J. Pouchly, J. Biros // Crosslinked Epoxies. Prag. Meet. Macromol. 9th Discuss. Conf., Prague, July 14– 17, Programme – Prague, 1986.– P.48.

58. Липатова Т.Э. Минеральные наполнители и их роль а процессах формирования полимеров / Т.Э. Липатова, Л.С Шейнина // Катализ и механизм реакций образования полимеров.– Киев: Наук. Думка, 1980.– С.128– 146.

59. Панова Л.Г. Наповнювачі для полімерних композиційних матеріалів: Навч. посібник / Л.Г. Панова.– Саратов. держ. техн. ун-т, 2002.– С.72.

60. Биков Є.А. Сучасні наповнювачі - важливий фактор підвищення конкурентоспроможності композитів / Є.А. Биков, В.В. Дегтярьов // Пластичні маси. – 2006 – № 1 – С.32

61. Барановский В.М. Влияние наполнителей различной природы на теплофизические свойства полимерных систем и материалов / В.М. Барановский, Н.И. Круглицкий // Тезисы докл. 2-й респ. конф. Одесса, 1983. – Ч.1. – С. 318– 320.

62 Савчук П. П. Теоретичні засади створення епоксидних композитів з керованими функціональними властивостями / П. П. Савчук // Наукові нотатки Луцького національного технічного університету: міжвузівський збірник. Випуск 26. – Луцьк, 2009. – С. 286–295.

63. Курта С.А. Наповнювачі – синтез, властивості та використання : навчальний посібник / С. А. Курта. – Івано-Франківськ : Вид-во Прикарпат. нац. ун-ту ім. В. Стефаника, 2012. – 296с.
64. Федоров В.В. Дослідження впливу природи наповнювачів на реологічні властивості епоксидних композицій / В.В. Федоров, Л.М. Білий// Наукові нотатки. Луцьк: ЛДТУ. – 2006.-Випуск 17.– С.406– 411.
65. Федоров В. Дослідження реологічних і фізико-механічних властивостей матриці для епоксидних покриттів / В. Федоров, О. Шкодзінський, Л. Білий // Вісник ТДТУ. – 2006. – №2. – С.39– 43.
66. Percolation-dominated conductivity in a conjugated polymer-carbon nanotube composite / Coleman J.N., Curran S., Dalton A.B. [et al] // Phys. Rev. B.– 1998.– Vol. 58, №12. – P. 492 – 498.
67. Петько И.П Влияние химического строения эпоксиолигомеров на тепло- и термостойкость полимеров / И.П. Петько, А.Е. Батог, Ю.С. Зайцев // Композиц. полим. матер. – 1987. – Вып. 34. – С. 10 – 17.
68. Віленський В.О. Вплив дисперсних наповнювачів на структуру, теплофізичні властивості та електропровідність композитів на основі епоксидної смоли / В.О. Віленський, В.Л. Демченко // Полімер. журн. — 2008. — Т. 30, № 2. — С. 131-138.
69. Вплив вмісту і природи дрібнодисперсного наповнювача на механічні властивості і структуру полімерних захисних покриттів / Сапронов О.О., Нігалатій В.Д., Клевцов К.М. Смирнов І.В.// Науковий вісник Херсонської державної морської академії.- – 2013. – № 2 (9)– С. 229– 237.
70. Липатов Ю.С. Физико-химические основы наполнения полимеров / Ю.С. Липатов.– М.: Химия, 1991.– 259с.
71. Кац Г.С. Наполнители для полимерных композиционных материалов: справочное пособие / Г.С. Кац, Д.В. Милевски.; под ред. Г.С. Каца, Д.В. Милевски. – М.:Химия, 1981. – 736с.
72. Мамуня Є. П. Структура і властивості полімерних композицій з електропровідними наповнювачами: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня докт. фіз.-мат. наук: спец. 01.04.19 «фізика полімерів» /Є.П. Мамуня – Київ, 2003. – 35с.
73. Савчук П. П. Структура та функціональні властивості епоксидних композитів,

наповнених високодисперсними частинками / П. П. Савчук, А. Г. Косторнов // Порошкова металургія. – 2009. – № 9/10. – С. 81–87.

74. Помогайло А.Д. Полимер-иммобилизованные наноразмерные и кластерные частицы металлов / А.Д. Помогайло // Успехи химии. – 1997. – Т.66. – С.750– 791.

75. Влияние нанопорошков на свойства эпоксидных полимеров / Ю. С. Кочергин, В. В. Золотарева, Т. Е. Константинова, Т. И. Григоренко // Вопросы химии и химической технологии.- 2007. – № 5. – С. 98–102.

76. Помогайло А. Наночастицы металлов в полимерах / А. Помогайло, А. Розенберг, И. Уфлянд.- М; Химия, 2000. – 672 с.

77. Січкач Т. Г. Вплив металевого наповнювача на теплофізичні властивості полімерної матриці в композиціях на основі епоксидного полімеру / Січкач Т. Г., Горшунов О. В., Шут М. І. // Науковий часопис НПУ ім. М. П. Драгоманова. Сер. 1. Фізико-математичні науки. – К.: НПУ, 2004. – №4.– С. 6– 16.

78. Наполненные полимеры: физико - химия многокомпонентных полимерных систем / В. Бабич [та ін.]; під заг. Ред. Ю. Липатова.– К: Наукова думка, 1986.– 372с.

79. Pinnavaia T. J. Polymer—Clay Nanocomposites / T. J. Pinnavaia and G. W. Beall // Chichester, UK: John Wiley&Sons Ltd.-2000.- P.370

80. A. Dundigalla, S. Lin-Gibson, V. Ferreira, M. M. Malwitz, and G. Schmidt, Macromol. Rapid Commun. –2005. –Vol. 143, № 26.– P.125–201.

81. M. M. Elmahdy, K. Chrissopoulou, A. Afratis, G. Floudas, and S. H. Anastasiadis, Macromolecules –2006, –Vol. 39 – P. 330

82. Фреїк, Д.М. Технологічні аспекти нанокластерних і нанокристалічних структур (огляд) / Д.М. Фреїк, Б.П. Яцишин // Фізика і хімія твердого тіла. – 2007. – Т. 8, № 1. – С. 7– 24.

83. Вплив природи мінеральних нанонаповнювачів на структуру та властивості нанокомпозитів на основі поліетиленгліколю / Е. А. Лисенков, Ю. П. Гомза, В. В. Клепко, [та ін.] // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології Nanosystems, Nanomaterials, Nanotechnologies. – 2010. Т. 8, № 3, – С. 675—689.

84. Епоксидні нанокompозити / А. В. Букетов, О. О. Сапронов, В. Л. Алексенко . – Херсон : ХДМА, 2015. – 184 с.
85. Одержання та властивості нанокompозитів на основі термопластичних полімерів, наповнених вуглецевими нанотрубками (ОГЛЯД) / Н.А. Гаврилюк, Г.П. Приходько, М.Т. Картель. – Поверхность, 2014. Вып. 6(21). С. 206–240.
86. Карпачева Г.П. Фуллеренсодержащие полимеры/ Г.П. Карпачева // Высокомолекулярные соединения. Обзор.– 2000 Сер. С.–Т. 42,. № 11. – С. 1974–1999.
87. Polymers containing fullerene or carbon nanotube structures. Review / С. Wang, Z.-X. Guo, S. Fu, W. Wu. [et al.] // Prog. Polym. Sci.– 2004. –Vol. 29. – P. 1079 – 1141.
88. Бадамшина Э.Р. Модификация свойств полимеров путем допирования фуллереном C60 / Э.Р.Бадамшина, М.П. Гафурова // Высокомолекулярные соединения. Обзор. Сер. А. – 2008. – Т. 50, № 8. – С. 1572 – 1584.
89. Ajayan P.M, Schadler L.S, Braun P.V. Nanocomposite science and technology. Weinheim: Wiley –VCH, –2003. – P. 77–80.
90. Лисенко Е.А. Нанокompозитні полімерні електроліти: структура та властивості / Е.А. Лисенко, В.В. Клепко //Полімерний журнал. – 2011. –Т.33. –№4. – С. 307–315.
91. Углеродные наноматериалы. Производство, свойства, применение / С.В. Мищенко, А.Г. Ткачев. – М.: Машиностроение, 2008. – 320с.
92. Наноматеріали і нанотехнології [Текст] : навч. посіб. [для студ. вищ. навч. закладів] / [М. О. Азаренков, І. М. Неклюдов, В. М. Береснев та ін.] ; Харківський нац. ун-т імені В. Н. Каразіна. - Х. : ХНУ імені В. Н. Каразіна, 2014. - 318 с.
93. Синтез і властивості гібридних композитів поліаніліну з нанодисперсним селенідом галію / О.І. Аксіментьєва, Я.М. Корень, П.С. Демченко [та ін.]// Фізика і хімія твердого тіла. –2009. – Т. 10, № 4. –С. 885 – 888.
94. В.Л. Демченко Вплив наповнювачів на процеси структуроутворення та властивості полімерних композиційних матеріалів / Демченко В. Л., Унрод В. І. Бененко С. П. // Вісник ЧДТУ. – 2013, № 4.– С.49 – 154.

95. Адамсон А. Физическая химия поверхностей / А. Адамсон. – М: Мир, 1979. – 563с.
96. Киселев В. Ф. Электронные явления в адсорбции и катализе на полупроводниках и диэлектриках / В. Ф. Киселев, О. В. Крылов. – М: Наука, 1980. – 234с.
97. Литтл Л. Инфракрасные спектры адсорбированных молекул / Л. Литтл; пер. с англ. ; под ред. В. И. Лыгина. – М : Мир, 1969. – 514 с.
98. Загордонський В. Процеси формування та термомеханічні властивості наповнених епоксидних полімерів / Загордонський В., Складанюк Р., Тиховецький А. // Вісник Львівського університету. (Серія хімічна). – 2003. – Вип. 43. – С. 190–198.
99. Ю. А. Анисимов. Влияние наполнителей на кинетику формирования и свойства. / Анисимов Ю.А., Анисимов Ю.Н. // Пластические массы. – 2007. – N 2. – С. 47– 50.
100. Суменкова, О.Д. Влияние наполнителей на процессы отверждения и свойства ЭД-20/ О.Д. Суменкова, В.С.Осипчик, Е.Д.Лебедева [и друг.] // Пластические массы. – 2001.– №12.– С.35– 38.
101. Горшунов, А.В. Теплофизические свойства полимерных композиционных материалов на основе эпоксидного олигомера ЭД-20/ А.В.Горшунов, Т.Г.Сичкарь, В.П. Гордиенко // Пластические массы.– 2006.– №6.– С.10– 12.
102. Садыгов, Ш.Ф. Покрyтия на основе модифицированной смолы ЭД-20/ Ш.Ф.Садыгов, Н.Я.Ищенко // Пластические массы. – 2006.– №6.– С.34– 36.
103. Горбунов И.Ю., Влияние наполнителей и модифицирующих веществ на изменение вязкости в процессе отверждения эпоксидных олигомеров / И.Ю. Горбунов, М.А. Кербер, Н.Н. Обрубов // 3-я Всес. конф. по химии олигомеров: Тез. Докл.– Одесса, Черногорловка, 1986.– С.298.
104. Рогинский С.Л. О влиянии дисперсных наполнителей на характеристики наполненных полимерных связующих и армированных стекловолокном прессматериалов / С.Л. Рогинский, А. Р. Мельник // 2 Всес конф по композиц. материалам: Тезисы докладов.– Ташкент, 1983. – Т1.– С.76

105. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология. Учеб. пособие./ Кербер М.Л., Виноградов В.М., Головкин Г.С. [и др.] / Под ред. Кербер М.Л. – СПб: Профессия, 2008. – 560с.
106. Chemia i technologia zywic epoksydowych / Czub P., Boncza-Tomaszewski Z., Penczek P., Pielichowski J. [et al.] –Warszawa: Wydawnictwnichwa Naukovo-Techniczne. –2002. – 531p.
107. Тхір І.Г. Фізико-хімія полімерів: Навч. посібник / І.Г.Тхір, Т.В. Гуменецький / Під ред.. І.Г.Тхір. – Львів: Вид. НУ ”Львівська політехніка”, 2005. – 345с.
108. Мартинюк Г.В. Вплив наповнювачів на процес полімеризаційного отримання епоксидних композитів / Г.В Мартинюк // Первый независимый научный вестник. Перспективы и направления развития современной науки. 2015.– №1.– Ч2. – С.36 – 39.
109. Мэпсон Дж. Полимерные смеси и композиции / Дж. Мэпсон, Г. Сперлинг.–М: Химия, 1979. –С.438.
110. Складанюк Р.В. Кінетика процесів формування наповнених епоксидних полімерів : Автореф. дис... канд. хім. наук : 02.00.04 / Р. В. Складанюк; Львів. нац. ун-т ім. І.Франка. – Л, 2001. – С. 19.
111. Varma A.J.Curing characteristics of epoxy resins filled with cellulose and oxidized cellulose / A.J. Varma, Y.K. Jamdade, V.M. Nadkarni // Angew. Chem. – 1984. –Vol.122. – P. 211–218.
112. Горшунов О.В. Особливості технології наповнених епоксидних композицій / О.В.Горшунов, С.М.Мірошніченко, Т.Г.Січкара // Наукові записки НПУ імені М.П.Драгоманова. Сер.: Фіз.—мат. науки.— К.: НПУ імені М.П.Драгоманова, — 2003.— вип.3.— С.19—23.
113. Дослідження епоксикомпозитів, що містять модифіковані олігомерами наповнювачі / А.В.Букетов П.Д. Стухляк, В.І. Левицький [та інш.] // Вісник ТДТУ. – Тернопіль.– 2004.– Т.2, №2.– С.14– 21.
114. Високонаповнений композиційний матеріал на основі епоксидного полімеру / Т.Г.Січкара, О.В.Горшунов, В.В.Сіпій, М.І.Шут // Вісник Полтавського державного педагогічного університету імені В.Г.Короленка. Сер.Фізико-математичні науки. – Полтава, 2003. Вип. 6(33). – С. 3– 8.

115. Загордонский В.П. Термохимические и кинетические особенности отверждения эпоксидно-аминных покрытий в присутствии наполнителей / В.П. Загордонский, Е.И. Аксиментьева, Г.В. Мартинюк //Композиционные полимерные материалы.– 1989. Вып.43. – С.25– 29.
116. Г.В. Мартинюк. Фізико–хімічні властивості наповнених епоксидних композитів /Г.В. Мартинюк, О.І. Аксіментьєва, О.М. Волошин, І.В. Мартинюк //Науковий вісник Східноєвропейського національного університету імені Лесі Українки» Хімічні науки. –2011. –№24. –С.123– 128
117. Вплив полімеризаційної модифікації наповнювачів на властивості наповнених полімерних композицій / Галина Мартинюк, Олег Волошин, Ірина Мартинюк, Наталія Скорейко // Львівські хімічні читання: зб.тез XIV конф. /Львівський національний університет імені Івана Франка.– Львів, травень 2011. – Ф 39.
118. Киселев М.Р. Отверждение эпоксидной смолы в присутствии модифицирующих добавок / М.Р. Киселев, Л.А. Непомнящая, А.Б. Баран //3-я Всес. конф. по химии олигомеров: Тез. Докл.Одесса, – Черноголовка, 1986. – С.198.
119. Артемова Г.И. Влияние границы раздела полимер-наполнитель на процесс отверждения слюдосодержащих эпоксидных компаундов/ Г.И. Артемова, В.В. Матюхин В.В., Талынов В.А. // Работоспособность полимерных материалов для низковольтной изоляции. Материалы семинара .– М: 1985.– С.46– 51.
120. Белошенко, В.А. Особенности отверждения эпоксидной композиции, наполненной диоксидом титана/ В.А. Белошенко, М.К.Пактер, Л.Е.Чуйкова // Пластические массы.– 2007.– №7. – С.36– 38.
121. Аксіментьєва О.І. Електрохімічні методи синтезу та провідність спряжених полімерів / О.І. Аксіментьєва. – Л: Світ, 1998. – 153 с.
122. Heeger A.J. Semiconducting and metallic polymers: the fourth generation of polymeric materials / A.J. Heeger // Synth. Metals. – 2002.– Vol. 123.– P.23– 42.
123. Патент на винахід А. с. № 1772110 (СССР), МКИ С 08 F 73/00. Способ получения полианилина / О.І. Аксіментьєва, В.П. Загордонський, Т.А. Плюсіна та ін. Опубл. 30.10.92, Б.И. №40.

124. Кінетичні закономірності одержання і фізико-хімічні властивості епоксидно-поліанілінових композитів / В.П. Закордонський, О.І. Аксіментьева, Г.В. Мартинюк, А.І. Крупак. //XI Укр. конф. з високомолекулярних сполук: тези доп. – Дніпропетровськ. – 1– 5 жовтня 2007. – С.206.
125. Брык М.Т. Полимеризация на твердой поверхности неорганических веществ / М.Т. Брык.– К: Наукова думка, 1981. – 288с.
126. Несмеянов А.Н. Основные начала органической химии / А.Н. Несмеянов, Н.А. Несмеянов.– Химия, 1979. Кн. 1. – 664с.
127. Саундерс Дж Х. Химия полиуретанов / Дж Х. Саундерс, К.К. Фриш. Пер. с англ.– М: Химия, 1968. – 470с.
128. Хімічна стійкість епоксидно- силолксанових композитів ангідридного тверднення. / С. Жильцова, Н. Леонова, О. Лящук // “Львівські хімічні читання – 2015”: Тези XV Наукової конференції Львів.– 24– 27 травня 2015.– М. 20
129. Жильцова С. Експлуатаційні характеристики епоксидно- полісилолкса-нових композитів катіонної полімеризації / С. Жильцова // “Львівські хімічні читання – 2015”: Тези XV Наукової конференції Львів.– 24– 27 травня 2015.– М. 21.
130. Лавренюк О.І. Вплив дисперсних наповнювачів на горючість та фізико-механічні властивості епоксидних композитів / О.І. Лавренюк // Пожежна безпека і практика.– 2013, №13. – С.66– 80.
131. Garcia-Fierro, T.L. Diffusion of water in glassy epoxide prepolymers/ T.L.Garcia-Fierro, T.V. Aleman // Polym. End. And Sci.– 1985. – Vol.25. – №7.– P.419– 424.
132. Peyser, P. The anomalous lowering of the glass transition of epoxy resin by plasticization with water/ P.Peyser, W.D. Bascom, N.Research// J.Amer. chem.. Soc. Polym. Prepr. – 1979.– Vol.20, №2. – P.677– 682.
133. Иллигер, Дж. Взаимодействие воды с эпоксигруппами в трех типах эпоксидных смол и композитах на их основе. Вода в полимерах: пер.с англ. под ред. Роуланда С./ Дж.Иллигер, Н.Шнейдер. – М: Мир, 1984. – С.528– 540.
134. Фізико-хімія полімерів : підручник / Л. Д. Масленнікова, С. В. Іванов, Ф. Г. Фабуляк, З. В. Грушак. – К: Вид-во Нац. авіац. ун-ту «НАУ-друк», 2009. – 312с.
135. Физикохимия многокомпонентных полимерных систем: В 2-х т. / Ю.С. Липатов; під заг. ред. Ю.С. Липатова.– Киев: На Наукова думка, 1986.– 367с.

136. Budnicki A. The influence of water on some properties of epoxy composites / A. Budnicki // Crosslinked Epoxides. Prag. Meet. Macromol. 9 th Discuss. Conf. – Prag. – 1986. – P.20.
137. Влияние воды на релаксационные свойства эпоксикаучуковых полимеров / Ю. С. Кочергин, А. Ф. Прядко, Т. А. Кулик, Т. П. Слюсаренко // Синтез, свойства и методы исследования реакционноспособных полимеров.— М.: НИИТЭХИМ.- 1985. — С. 83—90.
138. Ускорение процесса отверждения эпоксидных полимеров в воде на глубоких стадиях превращения / Ю. С. Кочергин, Т. А. Кулик, Ю. С. Зайцев, А. А. Аскадский // Кинетика и механизм макромолекулярных реакций.— Черногловка: ИХФ АН СССР.— 1984. – С. 25.
139. Липская В.А. Взаимодействие эпоксиполимеров с водой / В.А. Липская, А.М. Устинова, О.В. Гончарова // Пластические массы. – 1987, № 8. – С. 9– 10
140. Закордонский В.П. О роли физического структурирования в процессах формирования наполненного эпоксидного полимера /В.П. Закордонский, Р.В. Складанюк. // Высокомолекул. соед. – 2001. – Т.43. – №7. – С.1173– 1181.
141. Закордонский В.П. Термомеханические свойства наполненных эпоксиполимеров / В.П. Закордонский // Журн. прикл. химии. – 1995.– Т.68. – Вып.9. – С.1532 – 1537.
142. Вплив наповнювачів на мікротвердість епоксидних композитів / Г.В. Мартинюк, О.І Аксіментьєва, О.М. Волошин [та ін.] // «Актуальні питання природничих наук та методики викладання» (до 70річчя народження науковця і педагога І.І.Кочерги: зб.тез Всекур. наук.-практ.конф. – Ніжин 22–23 лютого 2012року . – С.7.
143. Вплив природи наповнювача на хімічну стійкість і мікротвердість плівок наповнених епоксидних композитів / Г. Мартинюк, В. Закодонський, Н. Скорейко, О Аксіментьєва // Фізика і хімія твердого тіла Прикарпатського національного університету Василя Стефаника.– 2015.– Т.16. – №3. – С.528– 533.
144. Yang X. Synthesis of conductive polyaniline/epoxy resin composites: doping of the interpenetrating network / Yang X., Zhao T., Yu Y., Wei Y.// Synth.Metals. – 2004. – Vol .142. – P.57– 61.

145. Aksimentyeva O.I. Temperature dependence of resistance and thermal stability of doped polyaniline / O.I. Aksimentyeva, M.Ya Grytsiv, O.I. Konopelnik // *Functional Materials*.- 2002. – Vol. 9(2). – P.251– 254.
146. Инокути Х. Электропроводность органических полупроводников / Х. Инокути, Х. Акаматы. Пер. с англ. – Москва: Изд. иностр. Лит, 1963. – 205с.
147. Анисимов Ю.Н. Кинетика формирования, пространственная структура и прочностные характеристики полувзаимнопроникающих полимерных сеток на основе эпоксидных смол и олигоэфиракрилатов / Ю.Н. Анисимов, С.Н. Савин // *Укр. хим. жур.* – 2000 – Т.66, №4.– С.117– 121.
148. Горловский И.А. Лабораторный практикум по химии и технологии пигментов / И.А. Горловский, А.М. Бочарова, В.Д. Суворова. – Ленинград: Химия, 1978.–222 с.
149. Закордонський В.П., Складанюк Р.В. // *Вісник Львівського університету. Серія хімічна.* – 2000. – Вип. 39. – С.303– 309.

ЗМІСТ

ПЕРЕДМОВА	3
ВСТУП	5
РОЗДІЛ 1. ЕПОКСИДНІ СМОЛИ	7
1.1. Види епоксидних смол	11
1.2. Епоксидна смола УП-655.....	12
1.3. Епоксидна смола ЕД-20.....	12
РОЗДІЛ 2. ЗАТВЕРДЖУВАЧІ ЕПОКСИДНИХ СМОЛ.....	15
2.1. Механізми затвердження епоксидних смол.....	17
2.2. Вплив природи затверджувача на властивості полімерів.....	24
2.3. Кінетичні особливості затвердження епоксидних смол	27
2.4. Закономірності отвердіння епоксидних олігомерів при різному співвідношенні смола- затверджувач.....	30
2.5. Вплив природи затверджувача на процес затвердженні епоксидних композитів	32
РОЗДІЛ 3. ВПЛИВ НАПОВНЮВАЧІВ НА ПРОЦЕС ПОЛІМЕРИЗАЦІЙНОГО ОТРИМАННЯ ЕПОКСИДНИХ КОМПОЗИТІВ.....	41
3.1. Класифікація наповнювачів.....	44
3.1.1. Дисперсні наповнювачі.....	45
3.1.3. Нанонаповнювачі.....	47
3.2. Вплив наповнювачів на процеси структуроутворення та властивості полімерних композиційних матеріалів.	52
3.3. Закономірності формування наповнених композитів на основі епоксидних сполук.....	55
3.4. Вплив електропровідного полімерного наповнювача на кінетику затвердження епоксид-полімерних композитів	66
РОЗДІЛ 4. ВПЛИВ ПРИРОДИ НАПОВНЮВАЧА НА ХІМІЧНУ СТІЙКІСТЬ І МІКРОТВЕРДІСТЬ НАПОВНЕНИХ ЕПОКСИДНИХ КОМПОЗИТІВ.....	69

4.1. Вплив природи затверджувача і полімерної матриці на водостійкість і хімічну стійкість епоксидних композитів	72
4.2. Вплив природи наповнювача на хімічну стійкість і мікротвердість наповнених полімерних плівок.....	74
4.3. Розробка методу одержання полімер-епоксидних композитів з електропровідним полімерним наповнювачем	82
4.4. Мікротвердість і електропровідність епоксидних композитів з електропровідним полімерним наповнювачем.....	87
ПІСЛЯМОВА.....	94
ЛІТЕРАТУРА.....	97
ЗМІСТ	112

Наукове видання

Мартинюк Галина Валентинівна

НАПОВНЕНІ ЕПОКСИДНІ КОМПАУНДИ:
ФІЗИКО - ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

Монографія

Редактор

Комп'ютерна верстка

Підп. до друку 2016р. Формат.. Папір офсетний. Гарнітура

Обл.-вид. арк.....

Наклад прим. Вид. № Зам №.....

Свідоцтво про реєстрацію