

**ІНСТИТУТ ХІМІЇ ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНИХ СПОЛУК
НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ**

**ДЕРЖАВНИЙ ВИЩИЙ НАВЧАЛЬНИЙ ЗАКЛАД
«УКРАЇНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНИЙ
УНІВЕРСИТЕТ»
МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ**

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

БАРДАДИМ ЮЛІЯ ВОЛОДИМИРІВНА

УДК 678.686:678.86:537./8

ДИСЕРТАЦІЯ
ВПЛИВ МАГНІТНОГО ТА ЕЛЕКТРИЧНОГО ПОЛІВ НА
СТРУКТУРУ І ВЛАСТИВОСТІ ЕПОКСИДНИХ КОМПОЗИТІВ

05.17.06 – технологія полімерних та композиційних матеріалів

16 – хімічна та біоінженерія

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

Ю. В. Бардадим

Науковий керівник – Віленський Володимир Олексійович,
доктор хімічних наук.

Дніпро – 2018

АНОТАЦІЯ

Бардадим Ю. В. Вплив магнітного та електричного полів на структуру і властивості епоксидних композитів. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук (доктора філософії) за спеціальністю 05.17.06 «Технологія полімерних та композиційних матеріалів». (161 – Хімічні технології та інженерія). – Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, Державний вищий навчальний заклад «Український державний хіміко-технологічний університет», Дніпро, 2018.

Створення композитних матеріалів із прогнозованим комплексом властивостей є однією із найголовніших цілей досліджень матеріалознавства на сьогодні. Актуальним напрямком поліпшення фізико-механічних властивостей епоксидних композитних матеріалів є використання постійних магнітного або електричного полів. Використання постійних фізичних полів є досить недорогим та безпечним методом для досягнення поставлених цілей. Це дає змогу отримати функціональні матеріали з чітко вираженими фізико-хімічними властивостями.

Поряд із експериментальними методами дослідження велику роль відіграє використання математичного (комп'ютерного) моделювання. Моделювання із застосуванням цифрових обчислювальних машин є одним із найпотужніших засобів дослідження. Воно дає можливість здійснювати обчислення і моделювання експериментів на стадії проектування.

Застосування моделювання дозволяє зрозуміти, як влаштований реальний об'єкт, яка його структура, основні властивості, закони розвитку і взаємодії з навколишнім світом, навчитися управляти об'єктом (або процесом), визначати оптимальні способи управління ним при заданих цілях і критеріях, а також прогнозувати прямі і непрямі наслідки реалізації заданих способів і форм впливу на об'єкт.

Дана дисертаційна робота присвячена дослідженню впливу зовнішніх постійних магнітного або електричного полів на структуру, теплофізичні, діелектричні властивості епоксидних полімерів та їх композитів, що містять оксиди металів та поліанілін.

Вперше проведено системні дослідження структури, теплофізичних, термомеханічних і діелектричних властивостей композитів, наповнених оксидами діамагнітного або парамагнітного металів, сформованих при дії зовнішніх постійних фізичних полів.

Вперше встановлено закономірності зв'язку структури і фізико-механічних властивостей епоксидних композитів. Це дає можливість цілеспрямовано впливати зовнішніми постійними фізичними полями на процес тверднення композитів із метою отримати матеріали із певним комплексом функціональних властивостей.

Введення до складу неорганічного наповнювача спричиняє розпушення структури епоксиолімеру і сприяє зниженню температури склування епоксидного композиту. Оцінка впливу постійних фізичних полів на тангенс кута діелектричних втрат наповнених композитів свідчить, що орієнтаційний вплив постійних фізичних полів збільшує вільний об'єм молекулярних ланцюгів хімічної сітки епоксидного полімеру.

Введення наповнювачів викликає зростання динамічного модуля пружності, але незначне зменшення після дії постійних фізичних полів. Встановлено, що застосування зовнішніх фізичних полів дозволяє змінювати відносну деформацію досліджуваних наповнених епоксидних композиційних матеріалів від 5 % до 15 %.

У наслідок спрямованої дії постійних фізичних полів спостерігається орієнтувальний ефект, що спричиняє впорядкування структури і ущільнення макромолекул і неогранічного наповнювача в епоксидних композитах. Постійне електричне поле зумовлює збільшення густини, на відміну від постійного магнітного поля. Тобто, механізми дії фізичних полів є різними. У

зразках, до складу яких входить поліанілін, значення густини є меншими, незалежно від умов формування. Це пов'язано із зростанням вільного об'єму композитів внаслідок розширення міжмолекулярних зв'язків між складовими компонентами.

Вперше встановлено, що для зразків ЕП – CdO, сформованих під дією зовнішніх постійних фізичних полів спостерігається зменшення температури деструкції до 50 K, загальної кількості реєстрованих у мас-спектрі газоподібних продуктів до 87 одиниць і на 18 % показника загального іонного струму. Проте, для ЕП – PbO характерне збільшення температури максимумів розкладання на 50 K і до 13,8 % загального іонного струму. Вплив фізичних полів на ЕП – Cr₂O₃ провокує зменшення загального іонного струму на 25 %, питома інтенсивність іонних фрагментів до 20 %. Введення до складу наповнювача поліаніліну призводить до значного зниження (на 50 K) температури максимального виділення летких компонентів.

Також було розраховано гель фракцію епоксидного полімеру і його композитів. Встановлено, що величини є сталими і знаходяться в межах 99,2 – 97,98 % тоді, як гель фракція ненаповненої поліепоксидної матриці становить 99,97 – 99,3 %. Ці результати дозволяють стверджувати, що наповнення епоксидного полімеру оксидами металів, поверхню яких змочено епоксидною смолою, не заважає перебігу реакції поліприєднання та утворення тривимірної хімічної зшивки, як у вихідному поліепоксиді, так і його композитах з оксидами металів різної природи.

Розвинені уявлення про побудову математичних моделей і механізмів впливу постійних магнітних і електричних полів на епоксидні полімери та їх композити, що містять оксиди металів та поліанілін. На основі отриманих результатів удосконалено методику розрахунку електромагніту і циліндричного конденсатору за допомогою програмного забезпечення Elcut.

Одержані результати досліджень можуть бути використані як наукова основа для знаходження оптимальних умов формування структури полімерних

композитів наповнених дисперсними наповнювачами, що дозволить отримати матеріали з необхідними, наперед заданими фізико-механічними, електрофізичними та теплофізичними властивостями. Отримані матеріали можуть використовуватися для виробництва терморезисторів, іонних перемикачів струму, елементів мікроелектроніки і суперконденсаторів а також як покриття для різних матеріалів. Застосування таких полімерів у електроніці відкриває широкі перспективи щодо заміни традиційних напівпровідникових компонентів їх полімерними аналогами. Нові матеріали дешеві, прості у виготовленні, а їх властивості можуть бути задані безпосередньо на стадії синтезу.

Результати дисертаційної роботи було впроваджено в навчальний процес кафедри хімії та хімічної технології високомолекулярних сполук хімічного факультету Дніпровського національного університету ім. Олеся Гончара під час викладання дисциплін: «Теоретичні основи та технологія виробництва полімерних композиційних матеріалів» з галузі знань 16 – хімічна та біоінженерія (бакалаври); «Технологія та обладнання переробки пластмас» (магістри) за спеціальністю 161 – хімічні технології та інженерія.

Результати промислових випробувань на підприємстві «Eurodeal» м. Клодзко, Польща підтверджують, що розроблені композиційні матеріали мають малу усадку, низьке водопоглинання (менше 0,5%), низьку в'язкість і контрольований час тверднення, а також здатні витримувати сильні навантаження, високу температуру і дію активних хімічних речовин, а також після тверднення не виділяють токсичні компоненти.

Отримані результати дослідження впливу магнітного та електричного постійних полів були використані при удосконаленні існуючого способу виготовлення нанокомпозитів на основі реактопластів. Новизна підтверджується отриманим патентом України 123014, МПК B29C43/56, B29C43/52, B82B3/00, B82Y30/00, Спосіб виготовлення нанокомпозитів на

основі реактопластів № у 201706977; заявл. 03.07.2017; опубл. 12.02.2018, Бюл. №3.

Ключові слова: *магнітне поле, електричне поле, епоксидний композит, фізико-механічні властивості, діамагнетик, парамагнетик, поліанілін.*

SUMMARY

Bardadym Y. V. Influence of magnetic and electric fields on the structure and properties of epoxy composites. – The manuscript.

Thesis for the graduate degree of Candidate of Technical Sciences in speciality 05.17.06 «Technology of Polymer and Composite Materials». (161 – Chemical Technology and Engineering). – Institute of Macromolecular Chemistry of National Science of Ukraine, State Higher Education Institution «Ukrainian State Chemical Technology University», Dnipro, 2018.

One of the main objectives of research in materials science is the creation of composite materials with a predictable set of properties. The actual direction of improvement of physical and mechanical properties of epoxy composite materials is the use of permanent magnetic or electric fields. The use of constant physical fields is a rather inexpensive and safe method for achieving the goals set. Such functional materials with clearly expressed physical and chemical properties can be obtained.

The use of mathematical (computer) simulation plays an important role along with experimental research methods. Modeling using digital computers is one of the most powerful means of research. It enables to calculate and simulate experiments at the design stage. Application of modeling allows you to understand how the real object is constructed, its structure, basic properties, laws of development and interaction with the surrounding world, learn to manage the object (or process), to determine the optimal ways of managing it for given goals and criteria, as well as to predict the direct and indirect effects of the implementation of the specified methods and forms of influence on the object.

Therefore, this thesis is devoted to the study of the effect of external permanent magnetic or electric fields on the structure, thermophysical, dielectric properties of epoxy polymers and their composites containing metal oxides and polyaniline.

System studies of structure, thermophysical, thermomechanical and dielectric properties of composites filled with diamagnetic or paramagnetic metal oxides formed under the influence of external constant physical fields were carried out for the first time. Patterns of connection between the structure and the physical and mechanical properties of epoxy composites were first established. This makes it possible to purposefully influence external physical fields on the process of solidification of composites in order to obtain materials with a certain complex of functional properties.

The introduction of inorganic filler causes the epoxy polymer to dissolution of the structure and reduces the glass transition temperature of the epoxy composite. The estimation of the influence of constant physical fields on the tangent angle of the dielectric losses of the filled composites shows that the orientation effect of constant physical fields increases the free volume of molecular chains of the chemical network of the epoxy polymer.

The introduction of fillers causes an increase in the dynamic modulus of elasticity, but after the action of constant physical fields, this value is slightly reduced.

It was established that the use of external physical fields allows to change the relative deformation of the studied filled epoxy composite materials from 5% to 15%.

As a result of the directed action of constant physical fields an orientational effect is observed that causes the structure and compaction of macromolecules and inorganic filler in epoxy composites to be streamlined. A constant electric field causes a greater increase in density, unlike a constant magnetic field. Thus, the mechanisms of action of physical fields are different. In samples, which include polyaniline, the density values are smaller, regardless of the conditions of formation.

This is due to the growth of the free volume of composites due to the expansion of intermolecular bonds between the constituent components.

For samples of EP – CdO, formed under the influence of external constant physical fields, a decrease in the temperature of destruction up to 50 K is observed, the total number of gaseous products registered in the mass spectrum up to 87 units and 18% of the total ion current. However, samples of EP – PbO an increase in the temperature of decomposition maxima of 50 K and up to 13,8% of the total ion current is characteristic. The influence of physical fields on samples of EP – Cr₂O₃ provokes reduction of total ion current by 25%, specific intensity of ion fragments up to 20%. The introduction of polyaniline leads to a significant decrease (at 50 K) of the temperature of maximum allocation of volatile components.

Also, the gel fraction of the epoxy polymer and its composites was calculated. The values are constant and range from 99,2 % to 97,98 % while the gel fraction of the polyepoxide matrix is 99,97 % to 99,3 %. These results suggest that the filling of an epoxy polymer with metal oxides, the surface of which is dampened with an epoxy resin, does not interfere with the flow of the polyaddition reaction and the formation of a three-dimensional chemical crosslinking, both in the polyepoxide and its composites with oxides of metals of various nature.

The ideas of constructing mathematical models and mechanisms of the influence of permanent magnetic and electric fields on epoxy polymers and their composites containing metal oxides and polyaniline have been developed. Based on the results obtained, the method of calculating an electromagnet and a cylindrical capacitor using the software «Elcut» has been improved.

The obtained research results can be used as a scientific basis for finding optimal conditions for the formation of the structure of polymer composites filled with dispersed fillers, which will allow obtaining materials with the necessary pre-determined physical, mechanical, electrophysical and thermophysical properties. The obtained materials can be used for the production of thermistors, ion switches of current, elements of microelectronics and supercondensator, as well as coatings for

various materials. The use of such polymers in electronics opens up broad prospects for replacing traditional semiconductor components with their polymeric counterparts. New materials are cheap, easy to manufacture, and their properties can be set directly at the synthesis stage.

The result of the thesis was introduced in the educational process of the Department of Chemistry and Chemical Technology of Macromolecular Chemistry of Faculty of Oles Gonchar Dnipro National University for disciplines: "Theoretical bases and technology of polymer composite materials" from the field of knowledge 16 - Chemical and Bioengineering (Bachelor); "Technology and equipment for processing plastics" (masters) in specialty 161 - chemical technologies and engineering.

Industrial tests were carried out at the Eurodeal company in c. Klodzko, Poland. The results confirm that the composite materials developed have low shrinkage, low water absorption (less than 0,5%), low viscosity and controlled cure time, and also can withstand heavy loads, high temperature and action of active chemicals, and also after curing does not emit toxic components. The obtained results of the study of the influence of magnetic and electric constant fields were used to improve the existing method of manufacturing nanocomposites based on reactor plastics. The innovation is confirmed by the obtained patent of Ukraine 123014, IPC B29C43 / 56, B29C43 / 52, B82B3 / 00, B82Y30 / 00, Method of manufacturing of nanocomposites based on reactoplasts № u 201706977; stated. July 3, 2017; has published Feb 12, 2018, Bul. № 3.

Keywords: *magnetic field, electric field, epoxy composite, physical and mechanical properties, diamagnetic, paramagnetic, polyaniline.*

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА

1. Теплофізичні властивості та термодеструкція нанокомпозитів, отвернених у сталих фізичних полях / В. О. Віленський, Ю. В. Бардадим,

С. В. Рябов, Т. В. Дмитрієва // Наукові вісті НТУУ КПІ. – 2013. – № 5. – С. 107 – 115.

2. Теплофізичні й термомеханічні властивості мезокомпозитів на основі поліепоксиду, оксиду свинцю та поліаніліну, отверднених у сталих фізичних полях / В. О. Віленський, Ю. В. Бардадим, В. В. Давиденко, М. Г. Ткаліч, А. В. Рагуля // Наноструктурне матеріалознавство. – 2013. – № 3 – 4. – С. 34 – 45.

3. Термомеханічні та діелектричні властивості мезокомпозитів на основі поліепоксиду, оксидів металів та поліаніліну, отверднених у постійних фізичних / Ю. В. Бардадим, В. О. Віленський // Фізика і хімія твердого тіла. – 2015. – Т. 16, № 4. – С. 726 – 733.

4. Вплив властивостей наповнювачів оксидів металів на динамічно-механічні характеристики мезокомпозитів, сформованих у постійних фізичних полях / В. О. Віленський, Ю. В. Бардадим, М. Г. Ткаліч // Наукові вісті НТУУ КПІ. – 2015. – № 6. – С. 87 – 94.

5. Вплив фізичних полів на теплофізичні і діелектричні властивості епоксидних композитів / Ю. В. Бардадим, В. О. Віленський // Фізика і хімія твердого тіла. – 2016. – Т. 17, № 4. – С. 533 – 539.

6. Influence of Technological Parameters Extruder on the Quality of Polymer Compositions / Yu. V. Bardadym, E. A. Sporyagin // French-Ukrainian journal of Chemistry. – 2014. – V. 2. – P. 16 – 21.

7. Деякі фізичні характеристики релаксаційної структури наповнених епоксиолімерів / В. О. Віленський, Л. А. Гончаренко, В. Л. Демченко, Ю. В. Бардадим // Полімерний журнал. – 2012. – Т. 34, № 2. – С. 167 – 178.

8. Термомеханічні властивості нанокомпозитів складу ЕП – 3% CdO та ЕП – 3% (CdO + ПАН), отверднених у постійних магнітному або електричному полях / В. О. Віленський, Ю. В. Бардадим, М. В. Юрженко // Полімерний журнал. – 2012. – Т. 34, № 4. – С. 382 – 386.

9. Теплофізичні властивості та особливості термодеструкції

нанокомпозитів з поліепоксиду: оксиду металу та поліаніліну, отверднених у сталих фізичних полях / В. О. Віленський, Ю. В. Бардадим, Т. В. Дмитрієва, С. В. Рябов, В. І. Бортницький, В. В. Давиденко, Ю. В. Маслак // Полімерний журнал. – 2013. – Т. 35, № 3. – С. 250 – 258.

10. Кореляція кристалічної структури та динамічних механічних властивостей нанокомпозитів ЕП – 3% CdO та ЕП – 3% (CdO + ПАН) / Ю. В. Бардадим, В. О. Віленський, Ю. П. Гомза, Ю. Ю. Керча, М. Г. Ткаліч, М. М. Загорний // Доповіді НАН України. – 2014. - № 1. – С. 63 – 72.

11. Термічні залежності діелектричних характеристик мезокомпозитів на основі епоксиолімеру та оксидів металів, сформованих у сталих фізичних полях / Ю. В. Бардадим, В. О. Віленський, В. О. Бойко, Т. В. Дмитрієва, В. І. Бортницький // Полімерний журнал. – 2014. – Т. 36, № 2. – С. 146 – 154.

12. Рентгеноструктурний аналіз поліморфізму оксиду свинцю у полімерній матриці, сформованій під впливом фізичних полів / В. О. Віленський, Ю. В. Бардадим, Ю. П. Гомза, Ю. Ю. Керча // Доповіді НАН України. – 2014. – № 10. – С. 69 – 75.

13. Структура та фізичні властивості полімерних композитних матеріалів, сформованих у постійних магнітному та електричному полях / Ю. В. Бардадим, В. О. Віленський // Полімерний журнал. – 2016. – Т. 38, № 2. – С. 115 – 124.

14. Пат. 123014 Україна, МПК В29С43/56, В29С43/52, В82В3/00, В82У30/00 / Спосіб виготовлення нанокомпозитів на основі реактопластів / Бардадим Ю. В., Спорягін Е. О., Федорук Е. В. – № u 201706977; заявл. 03.07.2017; опубл. 12.02.2018, Бюл. №3.

15. Віленський В. О., Бардадим Ю. В., Маслак Ю. В. Термомеханічні дослідження композитів ЕП – CdO та ЕП – (CdO + РАН) отверднених у постійних магнітному або електричному полях // IV Відкрита українська конференція молодих вчених з високомолекулярних сполук «ВМС – 2012». – Київ, 2012. – С. 26.

16. Бардадим Ю. В., Віленський В. О. Термомеханічні та динамічні, механічні дослідження нанокомпозитів, сформованих у сталих фізичних полях // XIII Українська конференція з ВМС. – Київ, 2013. – С. 84 – 86.

17. Віленський В. О., Бардадим Ю. В., Бойко В. О. Теплофізичні та термостійкі характеристики нанокомпозитів складу: епоксидний полімер – CdO – поліанілін, отверднутих за участю фізичних полів // XIII Українська конференція з ВМС. – Київ, 2013. – С. 100 – 102.

18. Віленський В. О., Бардадим Ю. В. Діелектричні та теплофізичні характеристики композитів, що містять PbO, CdO // Восьма Всеукраїнська наукова конференція студентів, аспірантів і молодих учених з міжнародною участю «Хімічні проблеми сьогодення». – Донецьк, 2014. – С. 126.

19. Бардадим Ю. В., Віленський В. О. Сучасні покриття, отриманні із залученням постійних фізичних полів // Міжнародна науково-практична конференція «Сучасні гідроізоляційні та покрівельні матеріали»: Тези доповідей. – Київ, 2014. – С. 35 – 36.

20. Бардадим Ю. В., Віленський В. О. Термомеханічні властивості композитів наповнених оксидами металів, що сформовані у постійних фізичних полях // IV-th International conference «Modern problems of condensed matter». – Kyiv, 2015. – p. 49 – 51.

21. Бардадим Ю. В., Віленський В. О. Вплив постійних фізичних полів на властивості епоксидних композитних матеріалів наповнених оксидами металів // Міжнародна науково-практична конференція «Розвиток інноваційної діяльності в галузі технічних і фізико-математичних наук». – Миколаїв, 2016. – С. 33 – 36.

22. Bardadym Yu. V., Vilensky V. V. The Influence of Physical Fields on the Properties of Polymer Composites // II International Young Scientists Forum «On Applied Physics and Engineering». – Kharkiv, 2016. – p. 1 – 4.

23. Бардадим Ю. В. Фізична модифікація епоксидних композитів // III Міжнародна науково-практична конференція «Хімічна технологія: наука, економіка та виробництво». – Шостка, 2016. – р. 114 – 116.

24. Bardadym Yu., Sporyagin E. Improving the technology of energy compositions // XIX Міжнародна молодіжна науково-практична конференція «Людина і космос». – Дніпро, 2017. – р. 328.

25. Bardadym Yu., Sporyagin E. Physical modification of epoxy composite // X Українська наукова конференція студентів, аспірантів і молодих учених з міжнародною участю ХПС-2017 «Хімічні проблеми сьогодення». – Вінниця, 2017. – С. 187.

26. Bardadym Yu., Sporyagin E. The influence of magnetic field on the structure and properties epoxy composites // IX International Research and Practice Conference «Nanotechnology and nanomaterials» NANO-2017. – Chernivtsi, 2017 – р. 129.

27. Bardadym Yu., Sporyagin E. The influence of electric field on the structure epoxy composites // IX Міжнародна конференція з хімії Київ – Тулуза (ІСКТ – 9). – Київ, 2017 – С. 266.

28. Bardadym Yu., Sporyagin E. The influence of electric field on the structure of polymer composites // 18 Міжнародна конференція студентів і аспірантів «Сучасні проблеми хімії». – Київ, 2017 – р. 152.

29. Bardadym Yu., Sporyagin E. The influence of the constant physical fields on structure of polymer composites with cadmium oxide and polyaniline // 7th International Conference Nanomaterials: Application and Properties. – Zatoka, 2017 – р. 03NNSA13-1 – 03NNSA13-4.

30. Bardadym Yu., Sporyagin E. The influence of constant physical fields on structure and properties of epoxy composites // 2017 IEEE International Young Scientists forum on applied physics and engineering. – Lviv, 2017 – р. 339 – 342.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ	17
ВСТУП	18
РОЗДІЛ 1. АНАЛІТИЧНИЙ ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ.....	26
1.1. Структура та властивості наповнених полімерів	26
1.2. Методи модифікації полімерів	32
1.3. Модель впливу постійного магнітного поля на полімерні композити	34
1.4. Структура і фізико-механічні властивості полімерів та їх композитів, сформованих у постійних магнітних полях	41
1.5. Модель впливу постійного електричного поля на полімерні композити.....	44
1.6. Вплив постійного електричного поля на структуру і фізико-механічні властивості полімерів та їх композитів	47
1.7. Математичне (комп'ютерне) моделювання фізичних процесів....	49
Висновки до розділу 1	52
РОЗДІЛ 2. ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ	53
2.1. Об'єкти дослідження та методика приготування полімерних композитів	53
2.2. Методика формування полімерних композитів під впливом зовнішніх постійних фізичних полів	55
2.3. Методи дослідження.....	58
2.3.1. Метод лазерної гранулометрії	58
2.3.2. Електронна мікроскопія	58
2.3.3. Метод ширококутового розсіювання рентгенівських променів	59
2.3.4. Диференційно скануюча калориметрія	61
2.3.5. Вимірювання діелектричних характеристик	61

	15
2.3.6. Динамічно механічний аналіз	62
2.3.7. Визначення електропровідності	62
2.3.8. Термомеханічні дослідження	63
2.3.9. Мас-спектрометричні дослідження	63
2.3.10. Термогравіметричний аналіз	64
2.3.11. Визначення густини	64
2.3.12. Визначення вмісту золь-фракції.....	65
2.3.13. Математичне (комп'ютерне) моделювання фізичних постійних полів	65
2.4. Статистична обробка результатів експерименту	66
Висновки до розділу 2	68
РОЗДІЛ 3. ВПЛИВ ПОСТІЙНИХ МАГНІТНОГО АБО ЕЛЕКТРИЧНОГО ПОЛІВ НА СТРУКТУРУ І ВЛАСТИВОСТІ ЕПОКСИДНИХ КОМПОЗИТІВ	69
3.1. Структурна організація епоксидних композитів.....	69
3.2. Температурна залежність питомої теплоємності для епоксидних композитів	78
3.3. Діелектричні характеристики епоксидних композитів	83
3.4. Динамічні механічні характеристики епоксидних композитів	89
3.5. Термомеханічні властивості епоксидних композитів	95
3.6. Електропровідність епоксидних композитів	99
3.7. Особливості термодеструкції епоксидних композитів	101
3.8. Термогравіметричні властивості епоксидних композитів	108
3.9. Вплив магнітного або електричного полів на густину епоксидних композитів.....	113
3.10. Визначення золь-гель фракції	114
Висновки до розділу 3	115

РОЗДІЛ 4. МАТЕМАТИЧНЕ (КОМП'ЮТЕРНЕ) МОДЕЛЮВАННЯ	
ПОСТІЙНИХ МАГНІТНОГО АБО ЕЛЕКТРИЧНОГО ПОЛІВ	116
4.1. Механізми дії зовнішніх постійних фізичних полів на епоксидні композити	116
4.2. Розробка математичної (комп'ютерної) моделі постійного магнітного поля із використанням програмного забезпечення Elcut	119
4.3. Розробка математичної (комп'ютерної) моделі постійного електричного поля із використанням програмного забезпечення Elcut	124
Висновки до розділу 4	126
ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ	127
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	129
ДОДАТОК А Список публікацій за темою дисертаційної роботи	148
ДОДАТОК Б Акт результатів промислових випробувань композиційних матеріалів (фран. і укр мовами)	153
ДОДАТОК В Акт впровадження в навчальний процес матеріалів кандидатської дисертації	155

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

КМ	композитний матеріал
ЗПШ	зовнішні поверхневі шари
ЕП	епоксидний полімер
ПМП	постійне магнітне поле
ЕС	епоксидна смола
ПАН	поліанілін
н.у.	нормальні умови (293 ± 5 К, 760 мм. рт. ст.)
ПЕП	постійне електричне поле
ПА	поліамід
ПВДФ	полівініліденфторид
ДГЕДФП	дигліцидиловий естер дифенілолпропану
ТЕТА	триетилентетрамін
ДСК	диференційно скануюча калориметрія
ТМА	термомеханічний аналіз
ДМА	динамічний механічний аналіз
C_p	питома теплоємність
T_c	температура склування
E	діелектрична проникність
ΔE_a	енергія активації
$tg\delta$	тангенс кута діелектричних втрат
E'	модуль еластичності
E''	модуль втрат
R	універсальна газова константа
ρ	густина

ВСТУП

Висока хімічна стійкість до впливу агресивних середовищ, гарні діелектричні властивості, підвищена зносостійкість зумовлюють широке застосування епоксидних композитів. Сьогодні композити з епоксидною матрицею ефективно використовують для захисту технологічного обладнання від корозії та з метою поліпшення фізико-механічних і теплофізичних властивостей деталей машин у багатьох галузях промисловості. Однак, експлуатація технологічного обладнання в жорстких умовах, зокрема – робота механізмів під впливом агресивних середовищ, при знакозмінних навантаженнях і високих температурах, зумовлює підвищення вимог до експлуатаційних характеристик епоксидних композитних матеріалів. Тому створення нових матеріалів з поліпшеним комплексом експлуатаційних характеристик є одним з основних завдань виробництва композиційних матеріалів.

Одним із способів поліпшення фізико-механічних властивостей епоксидних композитних матеріалів є введення у матрицю різних за хімічною природою дисперсних наповнювачів. Серед великого різноманіття гетерогенних полімерних систем недостатньо вивчені металонаповнені композиції. Це відносно новий клас у ряді як наповнених полімерів, так і металонаповнених систем. Додавання оксидів металів дає можливість отримати матеріали з новими характеристиками, що не властиві іншим наповненим полімерам.

Наповнення композитів з метою підвищення експлуатаційних характеристик матеріалів при відносній простоті реалізації є далеким від універсальності і придатне лише для обмеженої кількості дисперсних наповнювачів.

Функціональні можливості епоксидних композитів дозволяють суттєво розширити області їх застосування і створити нові методи регулювання їх структури та властивостей.

До теперішнього часу відомо ряд традиційних методів регулювання експлуатаційних характеристик полімерних композитів. Це зокрема: прогнозована зміна температури і часу полімеризації, тиску, співвідношення компонентів у гетерогенних системах. Однак, перспективними з наукової і практичної точки зору, є способи модифікування композицій в цілому, енергетичними полями: магнітним і електричним. Це дозволяє комплексно поліпшити фізико-механічні властивості композитних матеріалів.

Актуальність теми. Створення композитних матеріалів із прогнозованим комплексом властивостей є однією із найголовніших цілей досліджень матеріалознавства на сьогодні. Використання фізичних полів є досить недорогим та безпечним методом для досягнення поставлених цілей. Впливаючи на полімерний композит постійним магнітним або електричним полями можна отримати функціональні матеріали з чітко вираженими фізико-хімічними властивостями.

Незважаючи на значний інтерес дослідників механізм дії постійних магнітного і електричного полів на полімерні матеріали не є достатньо вивченим. Дослідження даного питання має не лише теоретичний характер, але й значне практичне значення для розробки нових композитних матеріалів із програмованим комплексом фізико-хімічних властивостей.

Мета і завдання дослідження. *Мета роботи* – дослідження впливу зовнішніх постійних магнітного (ПМП) або електричного (ПЕП) полів на структуру, теплофізичні, діелектричні властивості епоксидних полімерів та їх композитів, що містять оксиди металів та поліанілін (ПАН).

Для досягнення поставленої мети потрібно було вирішити *такі завдання*:

- дослідити вплив природи дисперсних наповнювачів на структуру, теплофізичні, діелектричні та інші властивості композиційних матеріалів, сформованих за різних умов тверднення;
- дослідити вплив зовнішніх постійних магнітного або електричного полів на процес структуроутворення та фізико-механічні характеристики епоксидних полімерів і композитів;
- розробити модель і сформулювати механізми впливу постійних магнітного і електричного полів на структуру і фізико-механічні властивості композиційних матеріалів;
- удосконалити, за допомогою програмного забезпечення Elcut, методику розрахунку електромагніту і циліндричного конденсатору, що використовувалися під час тверднення композитних матеріалів;
- удосконалити, використовуючи результати даної роботи, існуючу технологію виробництва композиційних матеріалів.

Об'єкт дослідження – фізичні процеси, що відбуваються в системах на основі полімерів за їх формуванні у зовнішньому постійному магнітному або електричному полях.

Предмет досліджень – вивчення особливостей структуроутворення в системах на основі епоксидних полімерів наповнених оксидами металів, поліаніліном, сформованих в зовнішніх постійних магнітному або електричному полях.

Методи дослідження: структуру полімерних композитів, сформованих за нормальних умов та під дією зовнішніх постійних фізичних полів, встановлювали використовуючи електронну мікроскопію і метод ширококутового розсіювання рентгенівських променів; метод термомеханічного аналізу (ТМА) застосовували для знаходження модуля еластичності та дослідження деформаційних властивостей; динамічний механічний аналіз (ДМА) використовували для вивчення механічних релаксаційних процесів у полімерних композитах; метод диференційно

скануючої калориметрії (ДСК) використовували для дослідження питомої теплоємності температурних переходів; методом діелектричної спектроскопії визначали діелектричні параметри композитів; для математичного моделювання використовували програмне забезпечення Elcut.

Наукова новизна одержаних результатів полягає у розвитку наукових основ розробки і удосконалення методів отримання нових полімерних композитів під дією зовнішніх постійних фізичних полів. Були отримані наступні результати:

1. Вперше проведено системні дослідження структури, теплофізичних, термомеханічних і діелектричних властивостей композитів, наповнених 3 % мас. оксидами діаманітного або парамагнітного металів, сформованих при дії зовнішніх постійних фізичних полів.
2. Вперше встановлено закономірності зв'язку структури і фізико-механічних властивостей епоксидних композитів. Це дає можливість цілеспрямовано впливати зовнішніми постійними фізичними полями на процес тверднення композитів із метою отримати матеріали із певним комплексом функціональних властивостей.
3. Вперше досліджено вплив природи наповнювачів на зміни структуроутворення, теплофізичні, термомеханічні і діелектричні властивості епоксидних композитів.
4. Встановлено, що застосування постійного магнітного поля при $H = 2 \cdot 10^5$ А/м, або постійного електричного поля при $E = 1,5 \cdot 10^4$ В/м дозволяє змінювати відносну деформацію наповнених епоксидних композиційних матеріалів від 5 % до 15 %.
5. Встановлено, що введення наповнювачів сприяє зростанню динамічного модуля пружності. Дія постійних фізичних полів на епоксидні композити сприяє зменшенню динамічного модуля пружності до 10 %.

6. Вперше запропоновано модель і сформульовано механізми впливу постійних магнітних або електричних полів на епоксидні полімери та їх композити, що містять оксиди металів та поліанілін.
7. На основі отриманих результатів удосконалено, за допомогою програмного забезпечення Elcut, методику розрахунку електромагніту і циліндричного конденсатору, що використовувалися під час тверднення композитних матеріалів.
8. Удосконалено, використовуючи результати даної роботи, існуючу технологію виробництва композиційних наноматеріалів. Спосіб виготовлення нанокомпозитів на основі реактопластів включає підготовку і пресування в прес-формі матеріалу. При цьому проводять ступінчасте підвищення температури від 40 до 160 °C і тиску 0,3 – 60 МПа, а також в залежності від природи наповнювача, для кращого його розподілу, використовують постійне магнітне або електричне поля.

Новизна роботи підтверджена патентом 123014 України на корисну модель «Спосіб виготовлення нанокомпозитів на основі реактопластів».

Практичне значення одержаних результатів: Одержані результати досліджень можуть бути використані як наукова основа для знаходження оптимальних умов формування структури полімерних композитів наповнених дисперсними наповнювачами, що дозволить отримати матеріали з необхідними, наперед заданими фізико-механічними, електрофізичними та теплофізичними властивостями. Отримані матеріали можуть використовуватися для виробництва терморезисторів, елементів мікроелектроніки і суперконденсаторів а також як покриття для різних матеріалів. Застосування таких полімерів у електроніці відкриває широкі перспективи щодо заміни традиційних напівпровідникових компонентів їх полімерними аналогами. Нові матеріали дешеві, прості у виготовленні, а їх властивості можуть бути задані безпосередньо на стадії синтезу.

Результати дисертаційної роботи було впроваджено в навчальний процес кафедри хімії та хімічної технології високомолекулярних сполук хімічного факультету Дніпровського національного університету ім. Олеся Гончара під час викладання дисциплін: «Теоретичні основи та технологія виробництва полімерних композиційних матеріалів» з галузі знань 16 – хімічна та біоінженерія (бакалаври); «Технологія та обладнання переробки пластмас» (магістри) за спеціальністю 161 – хімічні технології та інженерія.

Результати промислових випробувань на підприємстві «Eurodeal» м. Клодзко, Польща підтверджують, що розроблені композиційні матеріали мають малу усадку, низьке водопоглинання (менше 0,5%), низьку в'язкість і контрольований час тверднення, а також здатні витримувати сильні навантаження, високу температуру і дію активних хімічних речовин, а також після тверднення не виділяють токсичні компоненти.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконана відповідно до планів основних науково-дослідних робіт відділу модифікації полімерів ІХВС НАН України в рамках держбюджетних тем 5 – 1 «Формування функціоналізованих композитів шляхом структурно-хімічної модифікації різних полімерних матриць природньовідновлювальними сполуками та іншими функціональними добавками» (2012 – 2016 рр., реєстраційний номер 0111U009680).

Особистий внесок здобувача. Дисертант брав участь у всіх етапах наукового дослідження, а саме: в аналізі літературних даних, постановці мети та завдань дослідження, підготовці зразків до досліджень, проведенні експериментальних досліджень та обробки їх результатів, в підготовці матеріалів до публікації в наукових журналах, збірниках доповідей, звітів. У проведенні експериментальних досліджень та інтерпретації результатів брали участь співробітники ІХВС НАН України: к.х.н. Гомза Ю. П. (рентгенографічні дослідження), к.х.н. Давиденко В. В. (ДСК, ТГА), Левченко В. В. (ТМА),

к.т.н. Дмитрієва Т. В., к.х.н. Бойко В. В. (мас-спектрометрія). А також співробітники Інституту проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України Позній А. П. і Загорний М. М. (дослідження струмопровідності), співробітник Дніпровського національного університету ім. О. Гончара д. т. н., проф. Спорягін Е. О. (проведення розрахунків за допомогою програмного забезпечення ELCUT, удосконалення існуючої технології виробництва композиційних наноматеріалів).

Обговорення отриманих результатів та загальних висновків проводилось спільно з науковим керівником д.х.н. Віленським В. О.

Апробація матеріалів дисертації. Основні положення та результати дисертаційних досліджень були представлені на IV Відкритій українській конференції молодих вчених з високомолекулярних сполук «ВМС – 2012» (Київ, 2012), XIII Українській конференції з високомолекулярних сполук (Київ, 2013), Восьмій Всеукраїнській науковій конференції студентів, аспірантів і молодих вчених з міжнародною участю «Хімічні проблеми сьогодення» (Донецьк, 2014), Міжнародній науково-практичній конференції «Сучасні гідроізоляційні та покрівельні матеріали» (Київ, 2014), IV-th International conference «Modern problems of condensed matter» (Kyiv, 2015), Міжнародній науково-практичній конференції «Розвиток іноваційної діяльності в галузі технічних і фізико-математичних наук» (Миколаїв, 2016), II International Young Scientists Forum «On Applied Physics and Engineering» (Kharkiv, 2016), III Міжнародній науково-практичній конференції «Хімічна технологія: наука, економіка та виробництво» (Шостка, 2016), XIX Міжнародній молодіжній науково-практичній конференції «Людина і космос» (Дніпро, 2017), X Українській науковій конференції студентів, аспірантів і молодих учених з міжнародною участю ХПС-2017 «Хімічні проблеми сьогодення» (Вінниця, 2017), IX International Research and Practice Conference «Nanotechnology and nanomaterials» NANO-2017 (Chernivtsi, 2017), IX Міжнародній конференції з хімії Київ – Тулуза (ІСКТ – 9) (Київ, 2017),

18 Міжнародній конференції студентів і аспірантів «Сучасні проблеми хімії» (Київ, 2017), 7th International Conference Nanomaterials: Application and Properties (Zatoka, 2017).

Структура та обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається з анотації, вступу, чотирьох розділів, висновків по кожному розділу, загальних висновків, списку використаних джерел та додатків. Повний обсяг дисертації складає 155 сторінок; 61 рисунок, 7 таблиць, список використаних джерел (164 найменувань), 3 додатки.

Публікації. Основні результати викладені у 30 публікаціях, з яких 13 статей (7 у наукових фахових виданнях України, 4 – у журналах, що належать до наукометричної бази Index Copernicus, 1 – у журналі, який належить до наукометричної бази Web of Science та ін.), 1 патент України на корисну модель, 16 тез доповідей – на українських і міжнародних конференціях.

РОЗДІЛ 1

АНАЛІТИЧНИЙ ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

1.1. Структура та властивості наповнених полімерів

Одним зі способів поліпшення фізико-механічних властивостей епоксидних композитних матеріалів (КМ) є введення у матрицю різних за хімічною природою дисперсних наповнювачів.

Одним із важливих аспектів отримання КМ з високими експлуатаційними характеристиками є забезпечення значного адгезійного контакту між інгредієнтами гетерогенної системи на межі розподілу фаз. При цьому важливе значення має аналіз залишкових напружень після формування матеріалу та їх релаксація у процесі експлуатації композитів. Відомо, що залишкові напруження виникають внаслідок міжфазової взаємодії при утворенні фізичних і хімічних зв'язків між компонентами системи, а також внаслідок зменшення об'єму композитів під час усадки [1]. Важливе значення має і різниця між термічним коефіцієнтом лінійного розширення твердої фази наповнювача та рідкої фази олігомера. Встановлено, що залишкові напруження можуть змінюватися у процесі старіння КМ, що пришвидшує процеси їх руйнування [2].

У формуванні властивостей багатофазних матеріалів визначальним є рівень взаємодії між фазами. Це також відноситься і до полімерних композитів. Так у роботі [1] показано, що при збільшенні вмісту наповнювача в полімерних композитах у випадку гарної міжфазної адгезії відбувається підвищення модуля пружності, а відсутність міжфазної адгезії в структурі полімерна матриця – наповнювач – до його зниження. Але визначення рівня адгезії експериментальними методами у випадку полімерних композитів наражається на деякі труднощі. Наприклад, визначена стандартними методами адгезія на міцність може істотно відрізнятись від такої в композитах через різного роду

невраховані ефекти у реальних композитах: агрегації частинок наповнювача, зміни структури полімерної матриці, що обумовлено введенням наповнювача і інших факторів [3]. Міжфазні явища впливають практично на всі властивості полімерних композитів.

Адгезійна і когезійна міцність КМ суттєво залежить від хімічної активності поверхні наповнювача. Зміна конформаційного набору макромолекул у матриці навколо часток наповнювача залежить від багатьох факторів: активності поверхні наповнювача, реологічних властивостей зв'язувального, температурно-часових режимів формування КМ. Однак при зшиванні для рівномірного диспергування наповнювача у матриці та належного змочування часток рідкою фазою олігомера необхідна висока сумісність компонентів зв'язувального [4]. Адже лише в такому випадку відбуваються фізико-хімічні процеси на межі розподілу фаз "олігомер – наповнювач", "олігомер – основа".

Міжфазова взаємодія між адгезивом і субстратом не обмежується адсорбцією олігомерних макромолекул на поверхні твердої фази [5 – 10]. У таких системах відбуваються структурні перетворення на молекулярному рівні, що зумовлюють формування зовнішніх поверхневих шарів ЗПШ навколо наповнювача [11]. При цьому ступінь зшивання матриці у ЗПШ, залежить від впливу активності наповнювача та зміни конформаційного набору макромолекул біля його поверхні. Авторами [12, 13] показано, що в результаті введення дисперсного наповнювача олігомерна система переходить у термодинамічно і кінетично нерівноважний стан. Такі процеси супроводжуються зростанням вільної енергії системи, а густина матеріалу зменшується внаслідок збільшення у ній вільного об'єму. Результати експериментальних досліджень релаксаційних процесів у КМ показують, що у присутності наповнювача відбувається обмеження рухливості макромолекул полімеру біля поверхні наповнювача [14]. Підтверджено, що залежно від

активності наповнювача вказані фактори зумовлені міжфазовою взаємодією та утворенням ЗППШ.

При формуванні гетерогенних систем важливо враховувати здатність макромолекул зв'язуючого до сорбції на поверхні твердої фази [15]. При цьому слід враховувати гнучкість макромолекул і їх здатність до зміни конформаційного набору під впливом зовнішніх факторів. Відомо, що у процесі експлуатації змінюється структура КМ внаслідок зміни конформаційного набору як макромолекул, так і надмолекулярних структур [16]. Поведінка матеріалу під впливом зовнішніх факторів залежить переважно від взаємодії компонентів на межі розподілу фаз. Експериментальні дослідження структури КМ, що містять різні за своєю природою наповнювачі, методом електронної мікроскопії показали, що залежно від хімічної будови поверхні введених добавок формується матриця з різними ступенями зшивання [17, 18]. Авторами доведено, що вплив поверхні активного наповнювача на процеси структуроутворення у матриці поширюється на відстань до $1,5 \cdot 10^{-3}$ м (при дисперсності наповнювача $10 - 63 \cdot 10^{-6}$ м) [19]. При цьому відзначено, що поверхнева енергія наповнювачів впливає і на структуроутворення ЗППШ як навколо дисперсного наповнювача, так і у об'ємі полімеру в цілому. Встановлено, що відмінність адсорбційних потенціалів добавок, введених у зв'язуюче, призводить до утворення глобулярних і фібрилярних надмолекулярних структур [19, 20]. Розміри вказаних структур таких утворень залежать від активності наповнювача, його дисперсності і топології поверхні часток. Структура матеріалу, сформована у присутності часток наповнювача з високими показниками поверхневої енергії, є більш однорідною, що визначає фізико-механічні властивості КМ. Встановлено кореляцію між топологією поверхні введеної дисперсної фази, морфологією полімеру після зшивання і фізико-механічними властивостями композитів. Показано, що відносно не великі розміри надмолекулярних утворень, незначна межа поділу між наповнювачем і полімером, а також несуттєвий градієнт

різниці між об'ємом утворених надмолекулярних агрегатів зумовлюють вищі показники фізико-механічних властивостей КМ. Ці ефекти залежать від питомої площі поверхні і поверхневої енергії введеного наповнювача [21, 22].

У процесі формування КМ зшивання тривимірної сітки полімеру у присутності наповнювача відбувається в інший спосіб, ніж при відсутності межі розподілу фаз [23 – 25]. Поверхня наповнювача виконує функцію своєрідного інгібітора при формуванні сітки зв'язувального. При подальшому зшиванні спостерігаються процеси структуроутворення, що призводять до збільшення дефектності структури полімеру як у ЗППШ навколо наповнювача, так і в об'ємі матриці [26]. Внаслідок адсорбції ланцюгів полімеру на поверхні наповнювача їх рухливість значно зменшується, що позначається на швидкості утворення полімерної сітки. Крім того, вплив твердої поверхні на кінетику процесу структуроутворення може позначатися і на підвищенні швидкості утворення тривимірної сітки. Встановлено [27], що процес зшивання у цьому випадку може значно сповільнюватися внаслідок зниження рухливості макромолекул у адсорбційному шарі. Вплив на такі процеси здійснює тверда поверхня наповнювача, котра активує адсорбційну взаємодію з макромолекулами у поверхневому шарі. У випадку формування сітчастих полімерів, при введенні наповнювача у реакційноздатну систему, швидкість міжфазової взаємодії залежить від впливу поверхні наповнювача на перерозподіл молекулярних і міжмолекулярних зв'язків у зв'язувальному. Важливе значення має початкова структура системи, полярність макромолекул, їх довжина та реакційна здатність до утворення надмолекулярних структур. Показано, що вплив наповнювача на властивості зв'язувального виявляються лише тоді, коли макромолекула має достатньо високу молекулярну масу [28, 29]. У такому випадку взаємодія лише незначної кількості активних груп ланцюга з кінетично активними центрами на поверхні наповнювача зумовлює суттєве поліпшення властивостей матеріалу.

Цікавими з наукової і практичної точки зору є результати досліджень динаміки зміни структури полімеру під впливом поверхні наповнювача у процесі зшивання. З метою поліпшення міжфазової взаємодії авторами [30] запропоновано способи модифікування наповнювача різними апретами. Показано, що попереднє нанесення апретів на поверхню твердої фази з подальшим гідродинамічним змішуванням компонентів системи зумовлює підвищення швидкості фізико-хімічних процесів структуроутворення та зростання ступеня зшивання матриці у ЗПШ, що поліпшує фізико-механічні властивості і когезійну міцність КМ. Авторами [31] доведено, що активний вплив модифікованого апретами наповнювача суттєвий і поширюється на значні віддалі від його поверхні.

Іншим методом поліпшення міжфазової взаємодії є використання наповнювачів з прищепленими до їх поверхні молекулами мономерів чи олігомерів різної довжини. Отже, при наповненні матеріалу модифікованими наповнювачами прищеплені молекули виконують функцію пластифікатора для зв'язувального. При цьому зростання довжини прищепленої молекули забезпечує підвищення температури склування, що свідчить про зростання жорсткості матеріалу матриці у ЗПШ навколо наповнювача [31]. Можна стверджувати, що модифікування наповнювача макромолекулами олігомера зменшує вплив поверхні твердої фази на конформаційний набір ланцюгів зв'язувального у ЗПШ, зменшує термодинамічну неврівноваженість системи після введення твердої фази, що забезпечує більш рівномірний розподіл наповнювачів у матеріалі, зменшує залишкові напруження у КМ. Відповідно, поліпшуються його експлуатаційні характеристики. Такий метод регулювання когезійних властивостей матеріалу є особливо актуальним при використанні неактивних відносно зв'язувального наповнювачів.

Важливим з технологічної точки зору формування композитів є дослідження зміни в'язкопружних властивостей матеріалу на різних стадіях

тверднення. Відомо, що в'язкопружні властивості КМ визначаються трьома факторами [32, 33]:

- властивостями зовнішніх поверхневих шарів полімеру навколо наповнювача;
- додатковими зв'язками на межі розподілу фаз "полімер - наповнювач", які сприяють збільшенню густини сітки;
- структурою, утвореною частками наповнювача у композиті.

Дослідження в'язкопружних властивостей КМ є досить суттєвим для аналізу їхньої поведінки в умовах експлуатації при динамічних навантаженнях. Зокрема зв'язок зміни механічних властивостей матеріалів під впливом зовнішніх навантажень у процесі експлуатації і в'язкопружних властивостей нині досліджено недостатньо.

Авторами показано [34], що у зшитих наповнених системах під впливом температури і зовнішньої деформації змінюється енергія активації релаксаційних процесів, яка суттєво залежить від когезійних характеристик матеріалу і визначається впливом наповнювача на фізико-хімічні процеси структуроутворення КМ. При цьому оцінювали вплив наповнювача на властивості полімерної матриці, виходячи з критичного вмісту наповнювача, при досягненні якого максимальний об'єм полімеру переходить у стан ЗПШ. Введення поняття критичного вмісту дозволяє отримати залежності властивостей композитів від його вмісту, інваріантні до природи наповнювача. Як результат комплексного дослідження залежності фізико-механічних і теплофізичних властивостей композитів від вмісту наповнювача, визначають критичний вміст дисперсного наповнювача у матеріалі [10, 35]. Отже, керуючись результатами досліджень критичного вмісту дисперсних часток, можна формувати матеріали з високими експлуатаційними характеристика [36 – 39]. Саме тому для формування КМ перспективно використовувати епоксидні смоли, які мають здатність формувати ЗПШ з

високим ступенем зшивання при введенні неорганічних наповнювачів різної хімічної природи [40].

Найчастіше використовують полімерні композитні матеріали на основі епоксидних зв'язуючих і полідисперсних наповнювачів. Такі матеріали визначаються високими показниками експлуатаційних характеристик. З епоксидних олігомерів найчастіше використовують епоксидіанову смолу

ЕД - 20, позаяк вона характеризується значною технологічністю, високими фізико-механічними властивостями, порівняно з іншими смолами [36]. Особливістю поверхні неорганічних наповнювачів, таких як оксидів металів, є наявність гідроксильних груп. Це відіграє головну роль при взаємодії наповнювачів із епоксидними смолами [41, 42].

Отже, для вивчення фізико-механічних процесів, які лежать в основі формування полімерних композитів при введенні наповнювачів, необхідно враховувати всю сукупність факторів, що впливають на структуроутворення композитів і їх властивості у подальшому.

1.2. Методи модифікації полімерів

У даний час модифікація існуючих полімерів і отримання нових матеріалів на їх основі, є одним з актуальних напрямків промисловості. Перетворення, видозміну чого-небудь із набуттям нових властивостей, називають модифікацією. У першу чергу при модифікації потрібно зберегти корисні якості матеріалу, одночасно додаючи нові або усуваючи небажані. За допомогою модифікації можна направлено регулювати структуру полімерних зв'язувальних і усувати властиві їм недоліки, покращувати властивості міцності матеріалів і т. д. [43].

Спрямована зміна фізичних властивостей полімерів, що здійснюється перетворенням їх надмолекулярної структури під впливом фізичних впливів, називається фізичної модифікацією. При фізичної модифікації зберігається хімічна будова макромолекул.

Хімічна модифікація полімерів це вплив на полімер хімічних агентів, що супроводжується зміною хімічного складу полімеру і молекулярної маси, а також введення на стадії синтезу невеликої кількості речовини, що вступає з основним мономером в сополімеризацію або сополіконденсацію. Даний спосіб значно допомагає розширити сферу застосування існуючих полімерних композиційних матеріалів, що в багатьох випадках простіше і економічніше, ніж синтез нових полімерів [44].

Виділяють наступні методи модифікації полімерів: хімічні, фізико-хімічні і фізичні. При фізико-хімічній модифікації змінюється молекулярна будова полімерів, а це також призводить до необхідності повторної оцінки всього комплексу величин. І тільки при фізичній модифікації залишаються сталими хімічний склад і молекулярна будова, а змінюється лише надмолекулярна структура матеріалів. Тобто, полімер залишився тим же, але він має лише інші властивості, що визначаються його молекулярної впорядкованістю [45 – 47].

Фізична модифікація полімерів виникає під дією різних силових полів (механічних, електричних, магнітних) або в результаті термічних впливів. Потрібно відзначити перспективний методу синтезу та одночасної модифікації полімерів за допомогою ударних впливів із зсувом. Виявлено, що при температурах близьких до кімнатної реалізується процес отримання полімерів з високою густиною. Мінус полягає в тому, що даний метод поки не використовується для отримання готових виробів або зразків з певною геометричною формою і тому не застосовується на практиці. Прикладом способу фізичної модифікації полімерів також є обробка тиском. При використанні даного способу відбувається зменшення вільного об'єму полімерів, утворюються стійкі фізичні зв'язки, а також можливі розриви старих і утворення нових хімічних зв'язків [48].

Для поліпшення експлуатаційних властивостей полімерів застосовують також їх формування із накладенням вібрації. Це призводить до зменшення обсягу і кількості мікропорожнин, а також при цьому знижуються внутрішні

механічні пошкодження. Однак, остаточно не встановлено, при яких значеннях амплітуди, частоти і температури досягається найбільший ефект впливу вібрацій. Вплив ультразвукових хвиль на міцність полімерів поки досліджувалися мало, але проведені дослідження їх впливу на полімери показали, що вони призводять до розвитку процесів, що супроводжуються розривом хімічних зв'язків. Дослідження впливу електричних і магнітних полів на властивості полімерів показали, що істотну роль при цьому відіграють процеси орієнтації макромолекул [49 – 52]. Але механізми впливу даних фізичних полів досі є недостатньо вивченими. У зв'язку, з цим є актуальним дослідити вплив магнітного і електричного полів на структуроутворення і властивості епоксидних полімерів.

1.3. Модель впливу постійного магнітного поля на полімерні композити

У даний час відомо, що магнітні властивості речовин обумовлені спіновими і орбітальними магнітними моментами електронів, а також магнітними моментами ядер атомів. У всіх металів спіновий магнітний момент відіграє важливу роль у створенні магнітного моменту атома. Щоб атом у цілому мав магнітний момент, повинні бути некомпенсовані магнітні моменти спінів. Це можливо у атомів з незаповненими оболонками. До них відносяться елементи перехідних груп, рідкоземельні елементи і ін. Але наявність незаповнених орбіталей в атомі ще є недостатньою умовою для існування феромагнетизму. Між спінами сусідніх атомів повинна існувати сильна електрична взаємодія квантово-механічної природи (обмінні сили). Це призводить до виникнення мимовільної намагніченості, коли магнітні моменти атомів орієнтуються в дуже малих об'ємах (доменах) в певному одному напрямку (феромагнетики), або в протилежних напрямках (антиферомагнетики) [53, 54].

Якщо зовнішнє магнітне поле відсутнє, то сумарний магнітний момент речовини буде дорівнювати нулю. При накладенні магнітного поля кожен атом дає складову магнітного моменту за направленням поля, і з'являється сумарний магнітний момент M . Магнітний стан речовини характеризують величиною M , що відносять до одиниці об'єму і називають намагніченістю. Між намагніченістю і зовнішнім магнітним полем є зв'язок [55, 56]:

$$I = \chi \cdot H, \quad (1.1)$$

де χ – магнітна сприйнятливість.

Середнє значення даної величини розраховується за формулою:

$$\chi = \frac{1}{3}(\chi_1 + \chi_2 + \chi_3), \quad (1.2)$$

де χ_1, χ_2, χ_3 , – головні значення тензора сприйнятливості.

Ця величина для пара- і діа- речовин є незначною ($10^{-3} - 10^{-6}$), причому у діамagnetиків вона від'ємна ($\chi < 0$). Для феромagnetиків співвідношення (1.1) є нелінійним, так як існує сильна залежність магнітної сприйнятливості від напруженості магнітного поля, при цьому сприйнятливості цих речовин досягає великих величин (до 10^6).

Анізотропія діамagnetної сприйнятливості $\Delta\chi = \lambda_3 - \frac{(\chi_1 + \chi_2)}{2}$ для полімерів зростає у міру збільшення кількості ланок ланцюга макромолекули. Ароматичні молекули характеризуються більшою діамagnetною сприйнятливостю, зумовленою наявністю так званого «кільцевого струму». Наприклад, для бензолу (10^{-6} мг³/моль) $\chi_1 = \chi_2 = -34,9$; $\chi_3 = -94,6$, звідки $\Delta\chi = -59,7$. Для неароматичних молекул, у яких делокалізовані точки неможливі, сприйнятливості макромолекули вздовж її осі визначається адитивною системою Паскаля [57]:

$$\chi_3 = \sum \chi_i + \lambda, \quad (1.3)$$

де χ_i – сприйнятливості хімічного зв'язку;

λ – поправковий коефіцієнт, що залежить від структури молекули.

Тобто, $\chi_{C-C} = -4,0$; $\chi_{C-H} = -4,0$; $\chi_{O-H} = -4,7$; $\chi_{N-H} = -4,35$; $\chi_{O-C} = -4,0$.

Вплив однорідного постійного магнітного поля (ПМП) з напруженістю $H = 4 \cdot 10^5$ А/м на орієнтацію молекул епоксидних олігомерів вивчали у роботі [58]. Була запропонована модель, згідно з якою молекули епоксидних олігомерів – лінійні з малим коефіцієнтом полімеризації (зазвичай $n = 0 - 2$), тому можна уявити їх у вигляді жорстких анізодіаметричних частинок, які в однорідному ПМП орієнтуються під дією результуючого обертального моменту:

$$M = M_1 + M_2, \quad (1.4)$$

$$M_1 = \frac{\Delta\chi}{2\mu_0} B^2 V \sin \varphi, \quad (1.5)$$

де M_1 – величина моменту, який визначається наявністю структурної анізотропії магнітної сприйнятливості молекули епоксидного олігомеру $\Delta\chi$;

B – індукція магнітного поля;

μ_0 – магнітна стала;

V – об'єм частинки;

φ – кут між вектором B і напрямком із найбільшою магнітною сприйнятливістю:

$$M_1 = \frac{\chi^2(1-3Q)}{4\mu_0} B^2 V \sin \varphi, \quad (1.6)$$

де M_2 – величина моменту, обумовленого геометричною формою частинки;

χ – магнітна сприйнятливість епоксидного олігомеру;

Q – розмагнічувальний фактор.

Встановлено, що епоксидна смола, піддана дії ПМП протягом 0,3 год, набуває своєрідного ефекту структурної пам'яті, який може бути використаний при створенні полімерних композитних матеріалів на її основі.

Авторами роботи [59] було показано, що дія магнітних полів приводить до зміни структури епоксидної смоли (ЕС) як на молекулярному, так і на

надмолекулярному рівнях. Була запропонована модель, згідно з якою на магнітоанізотропну молекулу в однорідному ПМП діє орієнтувальний магнітний момент:

$$M_1 = \frac{\Delta\chi}{2\mu_0} B^2 V \sin 2\alpha, \quad (1.7)$$

де $\Delta\chi$ – різниця магнітної сприйнятливості в паралельному і перпендикулярному напрямках до осі молекули;

V – об'єм частинки;

α – кут між напрямками осі молекули і поля;

B – індукція магнітного поля;

μ_0 – магнітна стала.

Очевидно, орієнтувальній дії перешкоджає тепловий рух. При цьому ступінь орієнтації для сукупності молекул визначається бoльцманівським фактором $e^{-\beta}$, де β – величина, яка характеризує відношення енергії магнітного поля до теплової енергії і визначається:

$$\beta = \frac{\Delta\chi H^2}{2kT}, \quad (1.8)$$

де H – напруженість магнітного поля;

k – стала Больцмана;

T – температура.

При кристалізації розплаву поліетилену в ПМП при $H = 10^5$ А/м, монокристали, що утворюються, виявляються практично стовідсотково орієнтованими вздовж силових ліній магнітного поля H з досягненням ними розмірів $\sim 1 \cdot 10^{-6}$ м [60, 61].

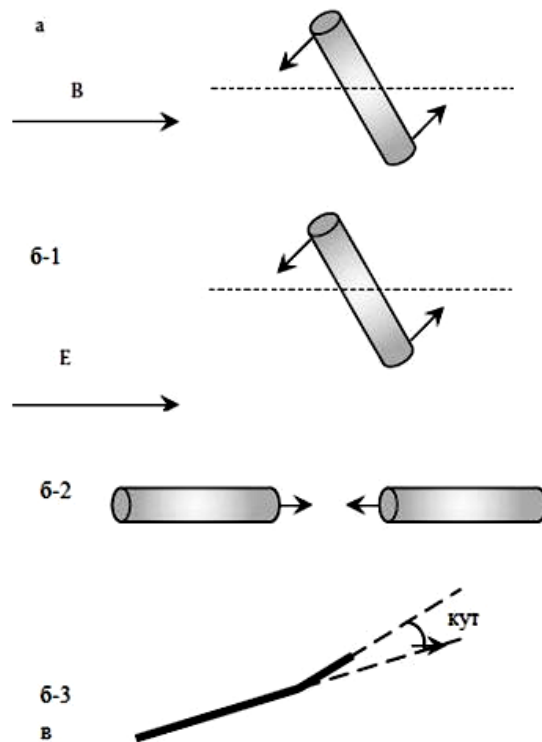
Експериментальне спостереження ефектів, що обумовлені дією таких полів, потребує здійснення вимірювань з похибками, що не перевищують значення $\mu_B \frac{B}{kT} \sim 10^{-3}$. Тому перші спроби виявити вплив магнітного поля на фізико-механічні властивості і структуру матеріалу були невдалими.

Вплив ПМП на радикальні реакції у розчинах вперше було встановлено в 1972 році. У роботах [62 – 64] А. Л. Бучаченко, Ю. Н. Моліна, Е. Л. Франкевич та ін. дослідників було розширено коло досліджених матеріалів. У результаті було запропоновано теорію спін-залежних електронних процесів Каплана-Соломона-Мотта. Цю теорію в подальшому було доповнено, і на сьогодні вона вважається найдосконалішою. Вона базується на наступних положеннях. Залежно від спінового стану у парах парамагнітних частинок, що утворюються у ході хімічних реакцій, відбувається зміна виходу продуктів реакції: час спін-решіткової релаксації більший часу переорієнтації спінів у магнітному полі та більший часу реакції в парі частинок. Останнє пояснює можливість дії магнітного поля, енергія якого $\mu H \ll kT$: парамагнітні частинки, що утворилися у ході реакції, реагують і зникають раніше, ніж встигає встановитися рівноважний тепловий розподіл частинок за спіновими станами [54].

Однорідне магнітне поле, діючи на процес тверднення ЕС, внаслідок наявності орієнтувального моменту сприяє виникненню упорядкованих утворень. У зразках ЕС, тверднення яких відбувалося із застосуванням поліетиленполіаміна при впливі ПМП з $H = 6,4 \cdot 10^5$ А/м, спостерігалось зміщення температури склування з 359 К до 370 – 371 К. Це підтверджує висновок про збільшення ступеня впорядкування структури в ЕС під дією однорідного магнітного поля. Неоднорідне магнітне поле приводить до розподілу анізотропних морфологічних утворень уздовж градієнта поля, сприяє зміні фізико-механічних властивостей матеріалу. Електронно-мікроскопічні дослідження показали, що в результаті дії неоднорідного магнітного поля розміри надмолекулярних утворень значно збільшуються. Ці утворення не мають чітко вираженої глобулярної форми. Під дією неоднорідного зовнішнього магнітного поля макромoleкули орієнтуються і зміщуються вздовж його градієнта, утворюючи зшиті анізотропні структури, витягнуті

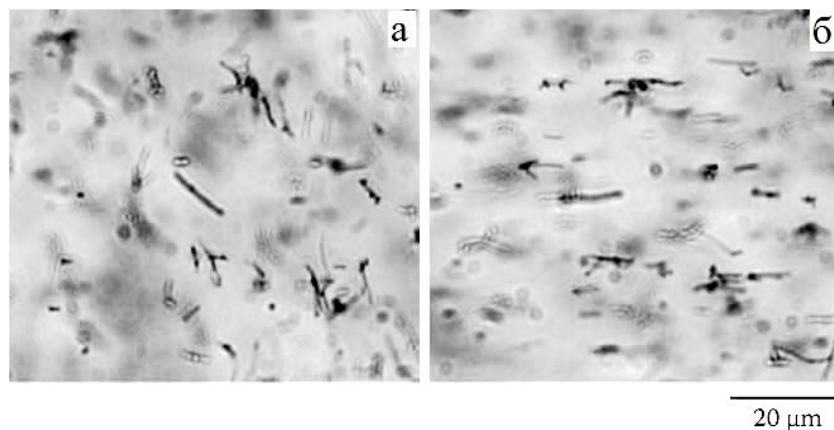
перпендикулярно до напрямку силових ліній поля. Відповідно, в зоні найбільшої напруженості поля зростає густина [65, 66].

У роботах [66 – 70] для детального опису механізму впливу фізичних полів об'єктами дослідження було обрано вуглецеві нанотрубки (ВН), поліметилсилоксан, епоксиполімер і поліетилен (рис. 1.1, 1.2.).



а) магнітне поле сили обертання, б-1) крутильний момент, б-2) сила Кулона, б-3) електрофорез, в) схематичне зображення типової структури вуглецевої нанотрубки

Рис. 1.1. Схематичне зображення сил, які виникають при впливі на ВН.



(а) до впливу магнітного поля; (б) після впливу магнітного поля.

Рис. 1.2. Структура досліджених композитів.

Були відібрані лінійні волокна, але частина з них мали згин під кутом не більше 30° , довжиною від 1 до 23 мкм. На композиції впливали магнітним (7 Т – 25 Т) полем. Було встановлено, що магнітне вирівнювання діамантних волокон вздовж дії магнітного поля викликається діамантною анізотропною сприйнятливістю $\chi_a = \chi_{||} - \chi_{\perp}$.

Під впливом магнітного поля спостерігалось не тільки зменшення кута згину ВН, але і їх вирівнювання за напрямом дії фізичного поля. Для математичного опису поведінки ВН під впливом магнітного поля використовують метод підвісок [71 – 74]. Цей метод поєднує в собі теоретичні рівняння балансу магнітного і гідродинамічного крутильного моментів. На рис. 1.1 схематично показано процес вирівнювання вуглецевого волокна під дією фізичних полів. Для даних наповнювачів використовують рівняння:

$$\tan \theta = \tan \theta_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (1.9)$$

де, θ – кут між напрямком дії магнітного поля і віссю вуглецевого волокна в момент часу t ;

θ_0 – кут в початковий момент часу;

$\frac{1}{\tau}$ – швидкість вирівнювання ($\frac{1}{s}$);

τ (s) – релаксаційний час затрачений для вирівнювання, визначається за наступним рівнянням:

$$\tau^{-1} = \left(\frac{F(D)}{3\eta} \right) G \quad (1.10)$$

під впливом магнітного поля:

$$G = G_m = \frac{\chi_a 13^2}{2\mu_0} \quad (1.11)$$

під впливом електричного поля:

$$G = G_E = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_a E^2}{2} \quad (1.12)$$

де, μ – магнітна проникність вакууму, Гн/м;

ε_0 – електрична проникність вакууму, $\varepsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12}$ Ф/м;

η – в'язкість, Па·с;

B – густина магнітного потоку;

E – густина електричного потоку.

Час потрібний для вирівнювання вуглецевих нанотрубок залежить від в'язкості полімерної матриці, характеристик наповнювачів і фізичних полів. Характерне зменшення його при збільшенні напруженості фізичного поля і лінійне зростання від в'язкості полімерної матриці. Ця залежність характерна як для магнітного так і для електричного полів [76, 77].

При дослідженні впливу ПМП з $B = 0,2$ Тл на формування структури композитів на основі полівінілхлориду і високодисперсних наповнювачів ванадію та Fe_3O_4 було показано [78], що ПМП впливає на процеси структуроутворення в гетерогенних полімерних системах, при цьому структурні зміни відбуваються саме в граничних шарах. Це дає можливість спрямовано регулювати їх макровластивості. Обробка епоксикомпозитних матеріалів фізичними полями в процесі формування покращує їх характеристики внаслідок орієнтації ланцюгів макромолекул [79 – 84].

1.4. Структура і фізико-механічні властивості полімерів та їх композитів, сформованих у постійних магнітних полях

Можливість значних змін макрохарактеристик «немагнітних» речовин (пара- і діамagnetиків) у слабких магнітних полях зовсім не очевидна і часто піддається сумніву, незважаючи на значну кількість публікацій, у яких описуються різноманітні магнітні ефекти в них [54].

Уперше дія ПМП на властивості діамагнітних полімерів була виявлена при виникненні електронного стану в поліметилметакрилаті, полівінілхлориді, полістиролі, поліетилені, полівініленфториді [88 – 90]. Полімери нагрівали до температури високоеластичного стану, а потім охолоджували в однорідному ПМП з $H = (5 - 9) \cdot 10^5$ А/м. Після виймання із форм зразки виявилися зарядженими.

Відомо, що ПМП значною мірою впливає на деформаційні властивості полімерів. Автори роботи [91] вивчали дію однорідного магнітного поля ($B = 0 - 2$ Тл) на механічну поведінку композитів на основі рідкого силіконового каучуку та дисперсних наповнювачів – порошків магнетиту і металічного заліза. Було показано, що в деяких випадках (для зразків із значним вмістом магнітних частинок при великих значеннях B) магнітне поле практично фіксувало деформацію зразка. Модуль зсуву полімерного матеріалу за сталої напруженості магнітного поля залежить не тільки від концентрації магнітних частинок, а й від їх розміру.

Вплив магнітного поля на пружні характеристики матеріалів вивчався авторами роботи [92, 93]. При дослідженні дії однорідного магнітного поля з $H = (58,1; 106,7; 135,3) \cdot 10^3$ А/м на пружні і в'язкі властивості магнітоеластиків показано, що найбільшого значення модуль Юнга досягає за напруженості магнітного поля $H = 135,3 \cdot 10^3$ А/м.

Під дією ПМП відбувається значне підвищення міцності поліетилену у напрямі дії поля. Так, межа міцності при розтягненні зразків поліетилену високої густини, сформованих при $H = 2,5 \cdot 10^6$ А/м, підвищується на 60%, а поліетилену низької густини – на 50%. Помічено, що максимальний ефект залежить від величини інтервалу кристалізації і H . Під впливом ПМП відбувається орієнтація поліетилену, що підтверджується змінами діелектричної проникності і тангенса кута діелектричних втрат [59, 94].

У роботах [95, 96] досліджувались композити на основі поліетилену високої густини, що містили феромагнітні наповнювачі, зокрема Fe_2O_3 , NiO , які

були піддані дії ПМП ($H = 1,9 \cdot 10^5$ А/м) протягом 0,5 год. Було показано, що обробка композиційних матеріалів в ПМП приводить до збільшення питомого опору і діелектричної проникності композитів, що на думку авторів пов'язано з поляризацією магнітної частинки, в результаті чого відбувається зміна фізичної структури композитів.

Авторами [97 – 100] показано збільшення електропровідності епоксидної смоли до $10^{-3} - 10^{-4}$ Ом·см при її модифікації порошком нікелю. Введення металічних порошоків в полімери робиться з метою отримання електропровідних полімерних матеріалів. Завдяки такому наповненню в магнітному полі утворюється система, яка зберігається після тверднення полімеру.

Магнітна обробка матеріалів у багатьох випадках дає змогу впорядкувати структуру і значно збільшити міцність матеріалів. В огляді [82] наведено численні дані про зміну релаксаційних, механічних та інших властивостей полімерів після магнітної обробки у в'язкотекучому стані. Дослідження структури полімерів показало, що ПМП збільшує ступінь упорядкування молекул, зменшує розміри кристалітів і викликає анізотропію надмолекулярних утворень.

У роботі [101] вивчалися наповнені композити на основі епоксидного полімеру та наповнювачів феромагнітної (червоний шлам), парамагнітної (B_4C , TiC) та діамагнітної (Al_2O_3 , SiC) природи, оброблені височастотним магнітним полем із частотою 1 – 100 МГц і напруженістю 100 А/м, що дає змогу значно збільшити енергію взаємодії феро- та парамагнітних частинок наповнювача з макромолекулами зв'язуючого. Внаслідок цього спостерігається підвищення адгезійної міцності на 10 – 15 %.

При вивченні впливу однорідного зовнішнього постійного магнітного поля з напруженістю $H = 4 \cdot 10^5$ А/м на структуру бінарних сумішей ацетобутирату целюлози (АБЦ) і поліетер- або поліестерного поліблокових поліуретанів з аморфними чи аморфно-кристалічними гнучкими блоками відповідно, було

встановлено, що в результаті дії ПМП має місце зниження на 10 – 15 К температури склування (T_c) компонентів сумішей та температури плавлення кристалів АБЦ і гнучких блоків поліестерного поліуретану. При цьому в об'ємі останнього відбувся перехід від α до β поліморфної форми кристалічної структури гнучко ланцюгових блоків. Разом з тим, дослідження показали, що виявлені структурні зміни у сумішах лінійних полімерів під дією ПМП через 12 місяців були значно меншими внаслідок релаксаційних процесів, які відбувалися у полімерах [102].

У роботі [67] було проведено дослідження структури та фізико-механічних властивостей композитів, сформованих під дією ПМП, на основі сітчастої будови та нанорозмірних порошків оксидів діамагнітного або феромагнітного металів. За результатами досліджень встановлено, що під впливом ПМП відбувається зменшення мікрообластей гетерогенності I_p , які формуються безпосередньо на поверхні частинок наповнювача на початковому етапі твердіння полімерної матриці, полімерних систем на основі епоксидного полімеру й оксидів металів Al_2O_3 , Fe_2O_3 та частково зростає період ближнього впорядкування фрагментів міжвузлових молекулярних ланок епоксидної смоли ЕД-20. Встановлені структурні перетворення композитів, сформованих під дією ПМП, приводять до підвищення їх термостійкості, тепло- і електропровідності. Показано, що внаслідок орієнтаційної дії ПМП електропровідність композитів із сумішами ПАН з оксидами металів зростає на 2 – 4 порядки [79 – 81, 103].

1.5. Модель впливу постійного електричного поля на полімерні композити

Механізм впливу електричного поля на композитні матеріали подібний до магнітного поля. Він також залежить від в'язкості середовища, типу електричного поля, відстанні між електродами і т. д. Але значна кількість високомолекулярних сполук є діелектриками. Основна їх особливість – це здатність до поляризації під дією зовнішнього електричного поля, тобто

наявність дипольного моменту. Молекула має постійний дипольний момент, якщо центри розподілу позитивних і негативних зарядів зміщені один відносно одного. Такий диполь існує і при відсутності електричного поля та характеризується величиною дипольного моменту:

$$\mu = qd, \quad (1.13)$$

де q – величина заряду;

d – відстань між зарядами.

У постійному електричному полі (ПЕП) відбувається орієнтація дипольних молекул переважно в напрямку поля (при цьому потенціальна енергія диполя мінімальна) і сумарний електричний момент усіх диполів виявляється відмінним від нуля – утворюється так званий орієнтаційний момент (μ_{op}). Отже, в системі з'являється певна впорядкованість у розміщенні молекул таким чином, що в одному напрямку переважають негативно заряджені частинки, а в іншому – позитивно, тобто виникає стан поляризації [104].

Розрізняють поляризацію, яка виникає під дією зовнішнього постійного електричного поля, та спонтанну, що існує при відсутності поля. Хімічна будова визначає здатність полімеру до поляризації, а також механізм протікання процесу. Тобто для неполярних полімерів, таких як поліетилен, поліпропілен, полістирол, характерна іонна поляризація, величина якої практично не залежить від частоти постійного електричного поля.

Поляризація високомолекулярних сполук залежить від кількості диполів в одиниці об'єму полімеру та взаємодії між макромолекулами [105].

Процес поляризації діелектрика має досить складний характер. Розрізняють різні види поляризації, але основними є електронна, атомна, орієнтаційна.

Електронна поляризація. Найбільш загальною для всіх діелектриків є електронна поляризація. Тобто у будь-якому атомі електричне поле викликає зміщення електронів щодо позитивно зарядженого ядра. Поляризація має місце

в результаті зміщення найбільш слабо пов'язаних (валентних) електронів в атомі або іоні, і зміщення іонів у молекулі. Якщо діелектрик складається із іонів, то відбувається зміщення позитивних іонів відносно негативних. Це відбувається досить швидко і становить приблизно 10^{-14} с.

Якщо деякий атом або іон знаходиться під впливом електричного поля з напруженістю поля E , то електрони зміщуються проти поля, а ядро – за направленням поля. Утворюється система, що володіє певним дипольним (індукованим) моментом.

Атомна поляризація. Зовнішнє електричне поле може також призводити до зміщення ядер атомів у молекул або в кристалічній ґратці. Важкі ядра атомів менш рухливі, ніж електрони, і поляризація не може відбуватися при високих частотах, як і електронна поляризація, тому вона спостерігається при частотах не вище ІЧ-діапазона. Із даних коливальної спектроскопії відомо, що у молекулярних твердих тілах силові сталі для згинальних і крутильних коливань, завдяки яким змінюються кути зв'язків, зазвичай набагато менші силових сталих для валентних (розтягуючих) коливань. Тому згинальні моди вносять основний внесок. Величина атомної поляризації зазвичай невелика і становить всього одну десяту від електронної поляризації. Але існують винятки, коли одна із згинальних мод призводить до значного відхилення від симетричного розташування центрів позитивних і негативних зарядів у молекулі. В іонних сполуках цей ефект може бути достатньо великим.

Орієнтаційна поляризація. Якщо молекули мають власний постійний дипольний момент, вони орієнтуються у зовнішньому полі. У результаті виникає поляризація у цьому напрямі. Швидкість орієнтації диполів залежить від міжмолекулярних взаємодій.

На даний час відсутня достатньо узагальнена молекулярно-кінетична теорія діелектричної поляризації полімерів, тому застосовуються наближені теорії [104, 106].

1.6. Вплив постійного електричного поля на структуру і фізико-механічні властивості полімерів та їх композитів

У роботах [107, 108] досліджено вплив напруженості ПЕП від 0,03 до 12,5 кВ/м на морфологію плівок суміші поліетиленоксид-полістирол, отриманої осадженням із розчину в циклогексані. У результаті встановлено укрупнення доменів в об'ємі при $E = 0,03$ кВ/м. Автори пояснюють це ефектами коалесценції при наявності поля.

Вплив ПЕП напруженістю $E = 10^5$ В/м і термообробки на структуру і деякі фізичні характеристики ряду полімерів полівінілхлорид, поліакрилонітрил і їх сополімерів, що відрізняються полярністю і термодинамічною гнучкістю, було вивчено методом діелектричної релаксації [109]. Встановлено, що під впливом ПЕП спостерігається зростання діелектричної проникності плівок. Це пояснюється тим, що ПЕП руйнує локальні електронейтральності фрагментів макроланцюгів. При цьому макромолекули набувають наведеного дипольного моменту, тобто додатково поляризуються під дією ПЕП. Відповідно збільшується також і ефективний дипольний момент ланцюгів макромолекули.

Автори роботи [110] вивчали діелектричні та термомеханічні властивості, а також густину аморфних полімерів на основі вінілхлориду, макроланцюги яких відрізнялися кількістю та розташуванням полярних груп, утворених атомом хлору з вуглецем основного ланцюга, в процесі їх відпалення в ПЕП з напруженістю $E = 100 \cdot 10^5$ В/м при температурі на 10 К вищій за температуру склування протягом 1 год. Встановлено, що при відпаленні система наближається до стану термодинамічної рівноваги. Електричне поле гальмує процес і конформаційну зміну стану макромолекул. При відпаленні з ПЕП та без нього визначальними факторами у зміні кінетичних характеристик полімеру є не кількість полярних груп у ланцюзі, а порядок їх розташування в ланках і пов'язана з цим жорсткість ланцюга. Отже, дія постійного електричного поля затримує перебудову структури полімеру або вносить певні зміни у взаємне

розташування бічних груп, конформацію, щільність упакування та взаємодію макромолекул.

Системне дослідження впливу ПЕП на структуру і властивості системи поліуретан-ацетобутираль целюлози виконали автори роботи [111]. Основною задачею було вивчити вплив ПЕП з напруженістю $E = 64$ кВ/м на формування в композитах елементів дальнього порядку. У результаті було виявлено, що зразки є аморфними за структурою і їх максимумами розсіювання подібні. Це свідчить про те, що ПЕП не стимулює процеси формування дальнього порядку в упаковці макроланцюгів поліуретанів із з'єднуючим агентом АБЦ.

У роботі показано, що під впливом ПЕП з $E = 0,60...0,90$ кВ/м в процесі полімеризації цианпараоксилилену відбувається впорядкування структури електричних диполів. Внаслідок цього, за даними рентгеноструктурного аналізу, ступінь кристалічності ($X_{кр}$) для таких зразків полімерів є більшим, ніж для аналогічних, сформованих при н.у. Збільшення $X_{кр}$ було встановлено при поляризації макроланцюгів поліаміду (ПА) дією ПЕП напруженістю $E = 50...100$ кВ/см. Відомі дані про вплив на фазовий стан ПА – 3 і ПА – 6 з напруженістю $E = 3...4$ гВ/м [107]. Структуру цих поліамідів досліджували методами рентгеноструктурного аналізу, електронної дифракції, ІЧ-спектоскопії. Після поляризації ПА – 3 в ПЕП при 180°C рефлекс 010, характерний для фази II, зникає, а інтенсивність рефлексу 200 – зростає. Автори досліджень пов'язують таку зміну структури з переходом фази II в кристалічну форму, схожу на модифікацію ПА – 6.

У роботах [112, 113] досліджено вплив напруженості ПЕП на зміну структури плівок полівініліденфториду (ПВДФ) за даними рентгеноструктурного аналізу і ІЧ-спектоскопії. Зменшення інтенсивності смуг частоти 511 см^{-1} , вказує на обертання макроланцюгів ПВДФ з диполями CF_2 , які орієнтуються під дією електричного поля. Зростання інтенсивності смуги поглинання $\nu = 465\text{ см}^{-1}$ відображає тенденцію ланцюгів до руху в площині плівки даного полімеру під дією ПЕП. Зміна в ІЧ-спектрі ПВДФ в

області частот поглинання $400 - 600 \text{ см}^{-1}$ поляризованої плівки свідчить про поступовий перехід α -форми в β -форму кристалічної структури. Дія ПЕП відображається на зміни діелектричної проникності (ϵ') полімерних систем, що збільшується в процесі випромінювання зразків електричним полем при $E = 100 \text{ кВ/см}$ [114, 115].

Автори роботи [116] дослідили діелектричні, термомеханічні властивості і густину атактичного полівілхлориду (ПВХ), макромолекули якого відрізнялися кількістю і розподіленням полярних груп, що утворюються атомом Cl і атомом вуглецю основного ланцюга, в процесі відпалювання в ПЕП з $E = 10^7 \text{ В/м}$ при $T > T_c$ на 10 К протягом 1 год. Встановлено, що дані полімери наближаються до стану термодинамічної рівноваги. Електричне поле гальмує цей процес, зокрема, змінює конформаційний стан макромолекул.

Недостатня кількість робіт по аналізу змін структури металовмісних нанокомпозитів, сформованих при дії ПЕП спонукало до проведення досліджень авторів [51, 81, 103, 104]. Об'єктами були обрані епоксидні композити з наповнювачами Al_2O_3 , Fe_2O_3 або їх сумішей із поліаніліном (ПАН). Напруженість поля становила $E = 3 \cdot 10^4 \text{ В/м}$. Ініційовані електричним полем поляризаційні процеси всіх структурних елементів епоксидного полімеру та дисперсних наповнювачів визначають формування структури і властивостей композитів. У результаті змінюється ефективний розмір мікрообластей гетерогенності композитів і відбувається зростання температури склування на 7–10 К полімерної матриці, незалежно від типу наповнювача, підвищення їх термостійкості, тепло- і електропровідності.

1.7. Математичне (комп'ютерне) моделювання фізичних процесів

Поряд із експериментальними дослідженнями велику роль відіграє використання математичного, комп'ютерного моделювання. Моделюванням, як правило, називається заміщення досліджуваного об'єкту (оригіналу) його умовним чином, описом або іншим об'єктом (моделлю) і пізнання властивостей

оригіналу шляхом дослідження властивостей моделі. Застосування моделювання дозволяє зрозуміти, як влаштований реальний об'єкт, яка його структура, основні властивості, закони розвитку і взаємодії з навколишнім світом, навчитися управляти об'єктом (або процесом), визначати оптимальні способи управління ним при заданих цілях і критеріях, а також прогнозувати прямі і непрямі наслідки реалізації заданих способів і форм впливу на об'єкт.

У процесі моделювання досліджуваний об'єкт може бути представлений як копія об'єкта, виконана з іншого матеріалу, в іншому масштабі або з відсутністю деяких деталей, а також виражена в абстрактній формі (математична модель). Математична модель висловлює суттєві риси об'єкта або процесу мовою рівнянь і інших математичних засобів [117].

Успіхи в розвитку чисельних методів і наявність сучасної обчислювальної техніки дають можливість будувати математичні моделі, які дозволять на основі оптимально обраної сукупності експериментальних даних досить повно описати процеси утворення і вплив фізичних постійних полів на певні об'єкти (наприклад, композиційні матеріали).

Застосування моделювання на стадії проектування будови електромагнітів, циліндричного конденсатору і розповсюдження фізичних постійних полів дозволяє вирішувати наступні технічні задачі:

1. оптимізувати конструкцію електромагніту і циліндричного конденсатору, для того щоб досягти найбільшого впливу фізичних постійних полів на структуру і фізико-механічні властивості композиційних матеріалів;
2. вибрати оптимальну напруженість фізичних постійних полів;
3. прогнозовано впливати на структуру і фізико-механічні властивості композиційних матеріалів.

Залежно від методів реалізації виділяють аналітичні і алгоритмічні математичні моделі. Найбільш перспективними є алгоритмічні математичні моделі, до розрахунку яких застосовується імітаційний підхід. У процесі отримання результатів сам об'єкт дослідження розбивається на окремі елементи. У цьому

разі систему математичних співвідношень для об'єкта-системи в цілому не записують, а замінюють певним алгоритмом, який моделює її поведінку та враховує взаємодію одна з одною моделей окремих елементів системи. Ці моделі можуть бути як аналітичними, так і алгоритмічними. Алгоритмічні моделі, що використовують як числовий, так і імітаційний підхід, не дають змоги отримати вирішення завдань в аналітичній формі, що ускладнює процес аналізу результатів моделювання. Оскільки застосування моделей цього типу можливе лише за наявності обчислювальної техніки, то їх ефективність залежить від потужності та швидкодії комп'ютерної техніки. Перевагою даного підходу є відсутність принципових обмежень на складність моделі, що дозволяє застосовувати їх для дослідження систем довільної складності [117, 118].

Для проведення розрахунків існує велике різноманіття програмного забезпечення. Найбільш відомі із них ANSYS, Maxwell, Femlab, Matlab, Solid Works та ін. Але основні вимоги, що пред'являються до програмного забезпечення для вирішення поставленої задачі моделювання фізичних постійних полів можна сформулювати наступним чином:

1. максимальна автоматизація процесів моделювання для оперативного вирішення технологічних проблем, що виникають у виробництві;
2. графічний інтерфейс програми повинен бути доступний і зрозумілий користувачеві будь-якого рівня компетенції;
3. мінімальний вплив людського фактору на точність одержуваних результатів;
4. найскладніші конфігурації технологічних інструментів повинні легко імпортуватися з більшості CAD систем;
5. поширеність даного програмного забезпечення;
6. широта охоплення поставлених завдань;
7. наявність широкої бібліотечної бази об'єктів;
8. точність отриманих результатів.

Тому було обрано програмне забезпечення ELCUT, що відповідає усім пунктам вимог і є призначеною для вирішення різних типів польових задач, тобто дозволяє вирішити лінійні і нелінійні задачі.

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 1

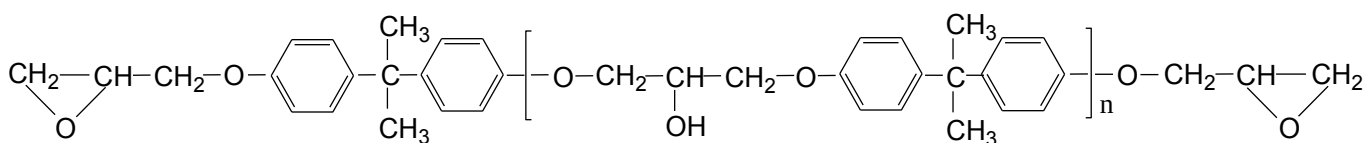
1. Можливо регулювати фізико-механічні властивості введенням до складу композитних матеріалів дисперсних неорганічних наповнювачів, що відрізняються природою та розміром частинок.
2. Обробка фізичними полями дозволяє без зміни хімічного складу програмовано впливати на структуру і фізико-хімічні властивості конструкційних матеріалів.
3. Застосування ПМП і ПЕП є дієвим інструментом впливу на структуру полімерів і їх композитів.
4. Застосування ПМП та ПЕП дозволяє створювати композитні матеріали і системи із заданим комплексом властивостей.
5. Недостатньо даних про побудову математичної моделі і механізми дії фізичних полів на структуру та властивості композиційних матеріалів, наповнених оксидами діамагнітного або парамагнітного металів.

РОЗДІЛ 2

ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1. Об'єкти дослідження та методика приготування полімерних композитів

Основою для досліджуваних у даній роботі композицій було обрано епоксидну діанову смолу ЕД 20 із вмістом епоксидних груп 22,5 % (ГОСТ 10577-84, виробник ОАО Котовский ЛКЗ).



Як твердник використовували триетилентетрамін (ТЕТА) (виробник фірма “Fluka”, США)



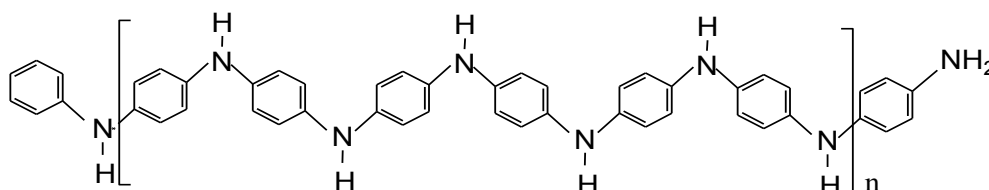
За 20°C густина дорівнює $0,980 \cdot 10^{-3} \text{ кг/м}^3$; в'язкість – 30 МПа·с.

Епоксиамінні полімери є добре вивченими модельними системами, про які є достатньо даних в літературі [36]. Вони широко використовуються в промисловості.

Для наповнення епоксиполімеру було обрано такі дисперсні матеріали:

- *оксид кадмію (CdO)*: діамагнетик, густина $8,2 \cdot 10^{-3} \text{ кг/м}^3$, теплоємність 46,3 Дж/(моль·К), параметри кубічної ґратки $a = b = c = 0,46918 \text{ нм}$, $z = 4$, просторова група $Fm\bar{3}m$ (ГОСТ 11120-75) [119];
- *оксид плюмбуму (PbO)*: діамагнетик, $\beta\text{-PbO}$ – рухливість електронів $5 - 50 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{С})$; сингонія ромбічна з параметрами елементарної ґратки $a = 0,5482 \text{ нм}$, $b = 0,4497 \text{ нм}$, $c = 0,5891 \text{ нм}$, $z = 4$, просторова група $Pbcm$; густина $9,63 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$, температура фазового перетворення 887 °С (ГОСТ 9199-77) [120];

- *оксид хрому (Cr_2O_3)*: парамагнетик, $\alpha-Cr_2O_3$ має структуру типу корунду, гексогональну сингонію, з параметрами елементарної ґратки $a = 0,496$ нм, $c = 1,358$ нм, $z = 6$, просторова група $R3c$, густина $5,21 \cdot 10^{-3}$ кг/м³, теплоємність 119 Дж/(моль·К). (ГОСТ 2912-79); [121];
- *поліанілін (ПАН)*



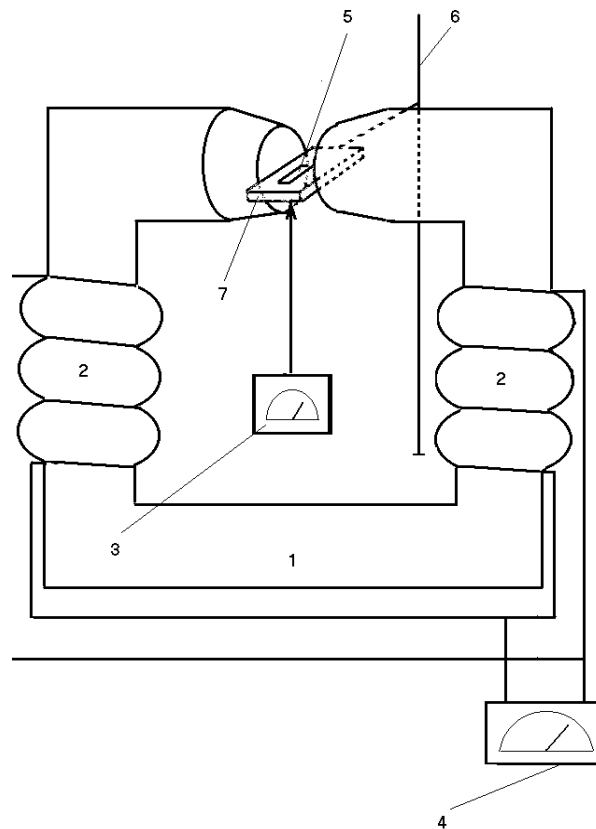
Подібно до інших електропровідних полімерів ПАН має жорстку структуру за рахунок делокалізації π -електронів уздовж полімерного ланцюга та утворення водневих зв'язків [122]. Більша жорсткість полімерних ланцюгів сприяє агрегації, що веде до додаткового армування за рахунок виникнення численних зв'язків між прямими ділянками сусідніх ланцюгів. У цілому це призводить до утворення неплавної і нерозчинної у більшості розчинників структури з низькими механічними властивостями [123, 124]. Синтезували даний наповнювач методом хімічно ініційованої полімеризації, під дією персульфату амонію у водних розчинах кислот-допантів [125]. Процес полімеризації проводили протягом 2 год при температурі 273 К та інтенсивному перемішуванні. Використане молярне співвідношення анілін: окисник: кислота становило 1: 1,25: 1,5. Отриманий полімер промивали із наступною сушкою під вакуумом за 323 К до постійної ваги.

Концентрація оксидів металів у складі композитів становила 3 об. %, а наповнювача ПАН – 1 об. %. Епоксидну смолу (ЕС) без додаткової обробки зважували з точністю $m = 0,5 \cdot 10^{-6}$ кг за температури 293 ± 2 К. Для покращення змочування і однорідного розподілу поверхню наповнювача в полімерній матриці перед введенням у об'єм ЕС, обробляли 1%-им розчином ЕС в ацетоні шляхом перемішування суміші на магнітній мішалці протягом 1 год. Після цього до суміші додавали необхідну кількість ЕС і перемішували

ще протягом 1 год. До порції суспензії наповнювача в ЕС краплями додавали твердник, очищений вакуумною дистиляцією. Епоксидну смолу та твердник змішували в стехіометричному співвідношенні 18 мас. ч. ТЕТА на 100 мас. ч. ЕД-20. Потім усі компоненти перемішували за допомогою магнітної мішалки протягом 0,5 год. Суміш компонентів піддавали вакуумуванню при залишковому тиску $9,8 \cdot 10^4$ Па протягом 0,5 год. Композиції розливали у політетрафторетиленові форми розміром $0,07 \times 0,025$ м. Зразки піддавалися твердненню при нормальних умовах (н.у.), дії постійного магнітного поля (ПМП) при напруженості $H = 2 \cdot 10^5$ А/м, або постійного електричного поля (ПЕП) $E = 1,5 \cdot 10^4$ В/м протягом 10 год, за температури 293 ± 2 К. Після цього всі композиції піддавали температурній стабілізації 24 год., за температури 333 К. Готові дослідні зразки зберігали за кімнатної температури. При потребі робоча поверхня зразків шліфувалась.

2.2. Методика формування полімерних композитів під впливом зовнішніх постійних фізичних полів

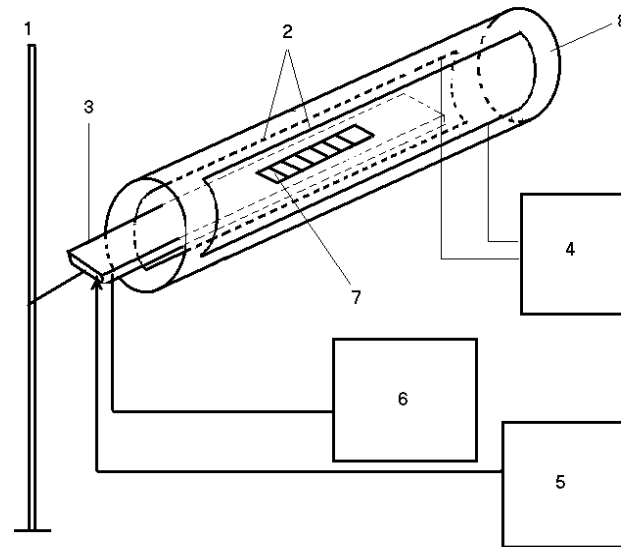
Джерелом зовнішнього постійного магнітного поля був електромагніт з діаметром полюсів 0,12 м, відстань між ними становила 0,025 м. Для забезпечення однорідного впливу постійного магнітного поля зразки полімерних композитів формували у вигляді пластинок, розмірами $0,004 \times 0,025$ м. Форми для отримання зразків композитів, встановлювалися між полюсами електромагніту, паралельно до напрямку дії силових ліній магнітного поля. Вплив силового поля становив 10 год., при температурі $T = 293 \pm 2$ К [103]. Для отримання дослідних зразків полімерних композитів була обрана напруженість постійного магнітного поля $H = 2 \cdot 10^5$ А/м (рис. 2.1).



1) електромагніт; 2) котушки постійного магнітного поля; 3) блок вимірювання і регулювання температури; 4) блок вимірювання і регулювання напруженості магнітного поля; 5) зразок композиту; 6) штатив; 7) піч.

Рис. 2.1. Обладнання для отримання постійного магнітного поля.

Джерелом зовнішнього постійного електричного поля був циліндричний конденсатор з діаметром 0,056 м ($S = 0,015 \text{ м}^2$), а відстань між обкладинками – 0,0665 м. Політетрафторетиленові форми встановлювалися між обкладинками конденсатора, перпендекулярно до напрямку дії силових ліній. Для забезпечення однорідного впливу ПЕП досліджувані зразки композитів мали розмір $0,06 \times 0,025$ м. Зразки піддавалися твердненню протягом 10 год. при температурі $T = 293 \pm 2 \text{ К}$ (рис. 2.2).



1) штатив; 2) обкладинки конденсатора; 3) піч; 4) блок вимірювання і регулювання напруженості електричного поля; 5) блок вимірювання і регулювання температури; 6) лабораторний трансформатор; 7) зразок композиту; 8) скляна трубка.

Рис. 2.2. Обладнання для отримання зовнішнього постійного електричного поля.

Різниця потенціалів U , яку накладали на обкладинки конденсатора, дозволяє отримати високовольтний стабілізований випрямляч напруги ВС-22 з покроковим 200 В типом зміни напруги від 0 до 4 кВ. Під час проведення досліджень значення U було 1, 2, 3 і 4 кВ, при цьому напруженість ПЕП (E) між обкладками конденсатора $1,5 \cdot 10^4$ В/м [103]. Електроємність плоского конденсатора обчислювали за формулою:

$$C = \frac{\varepsilon \varepsilon_0 S}{d}, \quad (2.1)$$

де S – площа обкладинок;

d – відстань між обкладками;

ε_0 – електрична стала ($\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м);

ε – діелектрична проникність.

Напруженість однорідного електричного поля визначали за формулою:

$$E = \frac{U}{d}, \quad (2.2)$$

де U – різниця потенціалів між обкладинками конденсатора;

d – відстань між обкладинками конденсатора.

Заряд кожної з пластин конденсатора розраховували за наведеним нижче рівнянням:

$$q = CU, \quad (2.3)$$

де C – електроємність конденсатора;

U – різниця потенціалів між обкладинками конденсатора.

Об'ємна густина енергії електричного поля:

$$w = \frac{1}{2} \varepsilon \varepsilon_0 E^2, \quad (2.4)$$

де E – напруженість електричного поля;

ε_0 – електрична стала ($\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м);

ε – діелектрична проникність.

2.3. Методи дослідження

2.3.1. Метод лазерної гранулометрії

Для визначення розподілу часток за розмірами неорганічних наповнювачів використовували метод лазерної гранулометрії. Для цього застосовували прилад Zetasizer HS 1000 фірми Maiver (UK). Порошки досліджували у 0,2 % водному розчині гексаметофосфату натрію. Діапазон вимірювання часток $3 - 3 \cdot 10^{-3}$ нм. Час диспергування наповнювачів на ультразвуковому диспергаторі УЗД-250 становив 15 хв.

2.3.2. Електронна мікроскопія

Для дослідження морфологічної структури композити готували у вигляді пластин, проводили травлення поверхні, шліфували і полірували на

матовому склі та шовку. Отриманий „збурений“ шар композитів переводили в газовий стан обробкою в установці JFC-1100 (TEOL) у режимі плазмової абляції ($E = 1,2$ кеВ) упродовж 2 год. Зразки травили в плазмі з малим вмістом енергетичних частинок упродовж 1 год. Для посилення оптичного контрасту після травлення зразки напилювали вуглецем у режимі термічного розпилення у вакуумному універсальному пості ВУП-5М АТ SELMI виробництва Суми (Україна). Знімки робили на растровому електронному мікроскопі PEMM-102 АТ SELMI виробництва Суми (Україна) (збільшення $\times 800$ разів, робоча напруга 15 кВ) у режимі вторинних електронів.

Вивчення зразків також здійснювали за допомогою сканувального електронного мікроскопу JSM-6700F, JEOL, Tokyo, Japan (збільшення $\times 7000$ і $\times 25000$ разів, робоча напруга 15 кВ). Зразки напилювали платиною за допомогою приладу для надтонкого напилення JFC-1600 Auto Fine Coater, JEOL, Tokyo, Japan.

2.3.3. Метод ширококутового розсіювання рентгенівських променів

Метод широко кутового розсіювання рентгенівських променів використовувався для встановлення особливостей тонкої структури полімерних композитів. Дослідження проводили за допомогою рентгенівського дифрактометра ДРОН-2, з використанням CuK_α – випромінювання при $\lambda = 0,154$ нм, монохроматизованого Ni-фільтром. Джерелом характеристичного рентгенівського випромінювання була рентгенівська трубка, що працює в режимі: $U = 30$ кВ, $I = 30$ мА. Дослідження здійснювалися методом автоматичного покрокового сканування в інтервалі розсіювання (2θ) від 2 до 60 градусів, час експозиції в точці дорівнював 10 с. Температура проведення досліджень становила $T = 293 \pm 2$ К. Особливості розсіювання рентгенівських променів полягають у наступному. Якщо на полімерний зразок падає пучок монохроматичного рентгенівського випромінювання і у зразку наявні кристалічні або паракристалічні мікрообласті з різним ступенем

упорядкованості, то будуть виконуватися умови, які задовольнятимуть рівнянню дифракції Вульфа – Брегга [126, 127]. Оскільки ці мікрообласті орієнтовані у зразку хаотично, то при відбиванні від кожної системи паралельних площин, у середині таких мікрообластей виникає конус дифрагованих рентгенівських променів. Вісь цього конуса співпадає з напрямком первинного пучка. Поставивши за зразком на шляху рентгенівського пучка перпендикулярно йому сцинтиляційний детектор, можна отримати залежність інтенсивності від кута розсіювання – дифрактограму.

При дослідженні полімервмісних систем, як правило, використовують геометрію зйомки по Дебаю-Шерреру «на просвіт». У такому випадку первинний пучок проходить через опромінюваний об'єм зразка, послаблюючись усього в декілька разів. Тому виникає необхідність гасіння первинного пучка після виходу зі зразка. З цією метою на невеликій відстані від останнього був установлений поглинач. Товщина досліджуваного зразка повинна бути такою, щоб інтенсивність первинного пучка після проходження через зразок зменшувалася у 2 – 3 рази [127].

Досліджувані зразки поміщалися в кювети, товщиною до 0,004 м, віконця яких заклеювали лавсановою плівкою, товщиною $20 \cdot 10^{-6}$ м. Міжплощинні відстані (d_{hkl}) кристалічної ґратки оксидів металів та композитів визначали з рівнянням Вульфа–Брегга:

$$d_{hkl} = n\lambda(2 \sin \theta_m)^{-1}, \quad (2.5)$$

де n – порядковий номер дифракційного максимуму, для полімерів $n = 1$, оскільки структура високомолекулярних сполук має релаксаційний характер; $2\theta_m$ – кутове положення дифракційного максимуму на профілі розсіювання.

Визначення міжплощинних відстаней (d_{hkl}) кристалічної ґратки здійснювали відповідно до рівняння Брегга:

$$\lambda = 2d \sin \theta, \quad (2.6)$$

де λ – довжина хвилі характеристичного рентгенівського випромінювання

($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$), яке використовувалось у дослідженні;

d – відстань між площинами дифракційної ґратки;

θ – половина дифракційного кута.

Оцінку ефективного розміру кристалітів (L) здійснювали відповідно до рівняння Шеррера [128]:

$$L = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta_m}, \quad (2.7)$$

де β – кутове розширення дифракційного максимуму (у радіанах), яке зазвичай визначається як ширина максимуму на половині його висоти («півширина» максимуму) після попереднього вирахування фонового розсіювання;

k – коефіцієнт, залежний від форми кристаліту (якщо форма не відома, то $k = 0,9$);

θ_m – кутове положення дифракційного максимуму.

Для розрахунків ефективного розміру кристалітів для кожного композиту використовували півширину найбільш інтенсивного максимуму.

2.3.4. Диференційно скануюча калориметрія

За допомогою диференційно скануючої калориметрії досліджували питому теплопровідність та характеристики температурних переходів для ЕП та композитів, наповнених неорганічними наповнювачами. Зразки досліджувалися на приладі Universal V.47A TA Instruments DSC Q 2000 (США). Маса зразка становила 10 – 20 мг. Швидкість розігріву була 20 К/хв. Дослідження проводили в атмосфері азоту.

2.3.5. Вимірювання діелектричних характеристик

Діелектричні характеристики композитів визначали методом діелектричної спектроскопії [129] у повітряному середовищі за $T = 293 \pm 2 \text{ К}$. Діелектричну проникність ε' визначали за ГОСТ 22372–77 за допомогою

мосту змінного струму Р5079 на частоті 1 кГц. Час вимірювання діелектричних характеристик зразків не перевищував 4 с. Зразки у вигляді дисків завтовшки 0,001 м і діаметром 0,015 м розміщували між плоскими електродами, виготовленими із фтористої бронзи, при цьому в усіх дослідженнях притиск електродів становив 0,1 МПа. Дослідження температурної залежності електропровідності проводили за лінійної швидкості розігріву зразка 3 К/хв. Дослідження проводили в температурному інтервалі від 293 до 423 К. Вимірювання проводили на трьох зразках одного полімеру з подальшим усередненням отриманих результатів.

Значення діелектричної проникності ε' обраховували за формулою:

$$\varepsilon' = \frac{C}{C_0}, \quad (2.8)$$

де C – ємність конденсатора зі зразком;

C_0 – ємність вільного конденсатора.

2.3.6. Динамічно механічний аналіз

В'язко-пружні властивості епоксидних композитів, наповнених неорганічними наповнювачами, вивчали за допомогою динамічного механічного аналізатору TA Instruments Q 800 (США). Дослідження проводили в режимі розтягу з частотою 10 Гц у температурному інтервалі 290 – 500 К. Швидкість нагрівання зразків становила 2 К/хв.

2.3.7. Визначення електропровідності

Провідність змінного струму визначали вимірювачем імпедансу Е7-14 з напругою відгуку 2 В та 4061 А – Semiconductor/component test system (USA) 1V. Час виміру питомого опору становив 0,2 с на частоті струму у інтервалі 1 кГц – 5 мГц при $T = 293 \pm 2$ К. Зразки у вигляді дисків з товщиною $l = 0,001$ м і діаметром $d = 0,001$ м розміщували між плоскими електродами, виготовленими

із фтористої бронзи. Притиск електродів становив 0,1 МПа. Похибка вимірювання становила $\pm 0,1$ %.

2.3.8. Термомеханічні дослідження

Термомеханічні властивості епоксидних композитів, наповнених неорганічними наповнювачами, досліджувалися на приладі TA Instruments Inc. ТМА Q 400 у режимі пенетрації з роздільною здатністю $0,5 \cdot 10^{-6}$ м. Зразок із товщиною $l = 0,001$ м і діаметром d не менше 0,006 м розміщували на металевому експериментальному столику та натискали на нього металевим індентором з плоским кінцем діаметром $d = 0,003$ м з навантаженням $F = 10$ кг/см². Дослідження проводили в температурному інтервалі від 293 до 600 К з лінійною швидкістю розігріву 3 К/хв.

Відносна деформація ε , % визначалася із співвідношення:

$$\varepsilon = \frac{\Delta l}{l_0} 100\%, \quad (2.9)$$

де Δl – деформація зразка в момент часу, м;

l_0 – початкова товщина зразка, м.

2.3.9. Мас-спектрометричні дослідження

Метод визначення хімічного, фазового стану і молекулярної структури речовин, що базується на реєстрації спектра мас йонів, утворених внаслідок іонізації атомів і (або) молекул проби.

Установка складалася з піролізної комірки з електрообігрівом і системи регулювання температури, яка приєднується до внутрішньої трубки напуску йонного джерела мас-спектрометра MX-1321. Піролізований зразок у тонкостінній ампулі розміщували в пробірці із нержавіючої сталі довжиною 0,17 м, при непереривному відкачуванні летких продуктів. Наважка зразків була $5 \cdot 10^{-8}$ кг. Товщина стінок пробірки становила 0,4 мм, внутрішній діаметр –

0,004 м. Ампулу заповнювали кварцовою крихтою, щоб менш леткі продукти піролізу, осідаючи, не забруднювали піролізну комірку і трубку напуску мас-спектрометра. Нагрів зразків відбувався зі швидкістю 6 град/хв, у діапазоні температур 20 – 800°C [130].

2.3.10. Термогравіметричний аналіз

Фізико-механічний метод аналізу теплових ефектів, фазових переходів. Процеси, що відбуваються в композитах, досліджують та ідентифікують за зміною маси зразка при зміні температури.

Полімерні композити, що містять дисперсні неорганічні наповнювачі, досліджувалися на приладі TA Instruments TGA Q 50 (США). Маса зразків становила 10 – 20 мг. Швидкість нагрівання зразків була 20 К/хв. Дослідження проводили в атмосфері азоту.

2.3.11. Визначення густини

Для вимірювання густини ЕП та композитів, що сформовані при різних умовах тверднення, використовували ваги типу WPS (Poland). Процесом керувало програмне забезпечення, розроблене фірмою RADWAG. Розрахунок густини проводили за формулою:

$$\rho = \frac{A}{A - B} \rho_0, \quad (2.10)$$

де ρ – густина зразка, кг/м³;

A – маса зразка у повітрі, кг;

B – маса зразка у рідині, кг;

ρ_0 – густина рідини, кг/м³.

Похибка визначення густини становить $0,001 \cdot 10^{-3}$ кг/м³.

2.3.12. Визначення вмісту золь-гель фракції

Метод оснований на здатності розчинної плівки (золь-фракції) вимиватися розчинником і полягає у кількісному визначенні золь-фракції, не зв'язаної в полімерну сітку (гель-фракцію).

Підготовка патронів. Смужку фільтрувального паперу розміром 30×80 мм складали довшою стороною навпіл і зшивали бокові сторони білими нитками. Наважку зразка (1 г), зважену на електронних вагах поміщали в патрон, після чого нитками прошивали ту сторону патрона через яку поміщали наважку зразка, і патрон зашивали. Колбу екстрактора на 2/3 об'єму заповнювали бутилацетатом, поміщали на водяну баню і поступово нагрівали до $T = 126^{\circ} \text{C}$. Кип'ятили 14 год. Періодично патрон виймали, поміщали на 30 хв. у термостат за температури 60°C , а потім – в ексікатор з силікагелем. Зважували патрон і знову поміщали на 15 хв. у термостат. Всі операції повторювали до досягнення постійної маси патрона. Патрон з наважкою знову поміщали в екстракційну колбу і повторно визначали вміст золь-фракції вищеописаним методом до досягнення постійної маси патрона з наважкою.

Вміст золь-фракції ($Z_1, \%$) у плівках розраховували за формулою:

$$Z = \frac{m_1 - m_2}{m} \quad (2.11)$$

де, m_1 – маса патрона з наважкою до екстракції, г;

m_2 – маса патрона з наважкою після екстракції протягом n годин, г;

m – наважка зразка, г.

2.3.13. Математичне (комп'ютерне) моделювання фізичних постійних полів

Математичне моделювання фізичних постійних полів здійснювалося із застосуванням програмного забезпечення Elcut 6.3. Для створення і обчислення реальних досліджуваних установок та моделювання магнітного та електричного постійних полів було використано реальні параметри установок.

2.4. Статистична обробка результатів експерименту

На експериментальні результати, а також на результати розрахунків, можуть впливати багато зовнішніх та внутрішніх факторів, які призводять до появи деякої похибки у кінцевих результатах досліджень. Серед зовнішніх факторів, які є об'єктивними і непадвладними людині, необхідно відзначити систематичні похибки, які зумовлені дією незмінних за величиною та напрямом факторів, є постійними або змінюються за відомими законами, та похибки засобів вимірювання, які визначаються конструкцією обладнання та якістю його виготовлення. Такі похибки враховуються під час обробки результатів за даними, наведеними у інструкціях до обладнання (наприклад, коли в описанні експерименту вказують, що температура навколишнього середовища $T = 295 \pm 1$ К, то похибкою вважається 1 К). Це обумовлено конструкцією приладу, яким було визначено температуру зовнішнього середовища, і зазначено у інструкції до цього приладу.

Серед внутрішніх факторів, які є суб'єктивними і залежать від дослідника, необхідно зазначити випадкові похибки, промахи, похибки вимірювань та розрахунків. Випадкові похибки та промахи не є сталими, тому для зменшення їх впливу на кінцеві результати необхідно збільшити кількість вимірювань (оптимальною, враховуючи вірогідність повторення та складність додаткових вимірювань, вважається кількість у межах 3 – 5 вимірювань). За способом вираження, змістом і критерієм оцінки точності вимірювання і розрахунків, похибки поділяються на абсолютні та відносні. Абсолютна похибка вимірювання – це похибка вимірювань, яка виражена в одиницях величини:

$$\Delta x_i = X - x_i, \quad (2.12)$$

де x_i – значення, здобуте при одному з вимірювань;

X – істинне значення вимірюваної величини.

Запис $T = 295 \pm 1$ К означає, що вимірювана величина T визначена лише в інтервалі $294 \leq T \leq 296$ К.

Абсолютна похибка не повністю характеризує якість вимірювання. Важливим в оцінці якості вимірювання є не саме значення похибки, а те, яку частину вимірювальної величини воно становить. Тому для оцінки якості вимірювань користуються відносною похибкою, яка є відношенням абсолютної похибки вимірювань до істинного значення вимірюваної величини:

$$\gamma = \frac{\Delta x_i}{X} \quad (2.13)$$

Відносна похибка виражається у відносних одиницях або процентах. Оскільки істинне значення вимірюваної величини X залишається невідомим, то похибку вимірювань та розрахунків можна оцінити лише наближено.

У реальній практиці число вимірювань n є скінченною величиною. Через це завдання зводиться до оцінки ступеня наближення вимірюваного та обчислюваного значення до істинного. Найбільш поширеною є оцінка за допомогою середньої квадратичної похибки (X^*):

$$X^* = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n \Delta x_i^2}{n-1}} \quad (2.14)$$

Таким чином, на практиці у формулах (2.11) і (2.12) використовують значення $X = X^*$, коли X^* розраховується по формулі (2.13) за експериментальними даними [131]. Величина похибки залежно від методів дослідження становить 0,5 – 1 %, але не більше 1,5 %.

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 2

1. Було вдосконалено методику отримання полімерних композитів наповнених дисперсними неорганічними наповнювачами та способи їх фізичної модифікації. У результаті отримано ПКМ заданого складу, із зниженою здатністю до седиментації частинок наповнювача, що відповідають завданням дослідження.
2. При проведенні досліджень було залучено набір сучасних експериментальних методів. Застосування їх дає змогу вивчити структуру та фізико-механічні властивості композитів, що досліджувалися. Для кожного з використаних методів дослідження визначено оцінку похибок вимірювання. Значення не перевищують характерних для кожного методу меж. Для інтерпретації експериментальних результатів було використано різноманітні сучасні комп'ютерні програми.

РОЗДІЛ 3

ВПЛИВ ПОСТІЙНИХ МАГНІТНОГО АБО ЕЛЕКТРИЧНОГО ПОЛІВ НА СТРУКТУРУ І ВЛАСТИВОСТІ ЕПОКСИДНИХ КОМПОЗИТІВ

3.1. Структурна організація епоксидних композитів

Для визначення розмірів частинок неорганічних наповнювачів епоксидних композитів застосовувався метод лазерної гранулометрії. Отриманні значення розмірів неорганічних наповнювачів наведено на рис. 3.1.

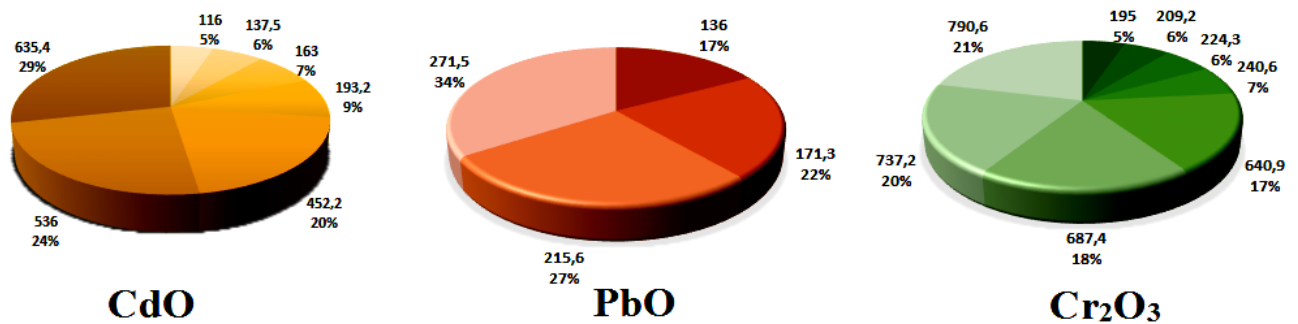


Рис. 3.1. Розподіл розмірів неорганічних наповнювачів в нм

Було розраховано геометричну питому поверхню наповнювачів за наступним рівнянням:

$$S = \frac{K}{\rho} \cdot \frac{dW}{Xm} \quad (3.1)$$

де, S – геометрична питома поверхня наповнювача;

K – коефіцієнт пропорційності, враховує форму поверхні наповнювача (для сфер $K = 6$);

dW – масова частка певної фракції наповнювача;

Xm – середнє значення розміру частинок наповнювача, відповідної фракції.

Таблиця 3.1. – Значення геометричної питомої поверхні неорганічних наповнювачів

Наповнювач	Густина, $\rho \cdot 10^{-3}$ кг/м ³	Питома поверхня, м ² /г
CdO	8,20	4,3
PbO	9,63	3,9
Cr ₂ O ₃	5,21	5,2

Результати скануючої мікроскопії показали, що вихідні частинки полімеру ПАН агреговані гранулярної компактної форми розміром 0,8 – 1 мкм [132] (рис.3.2).

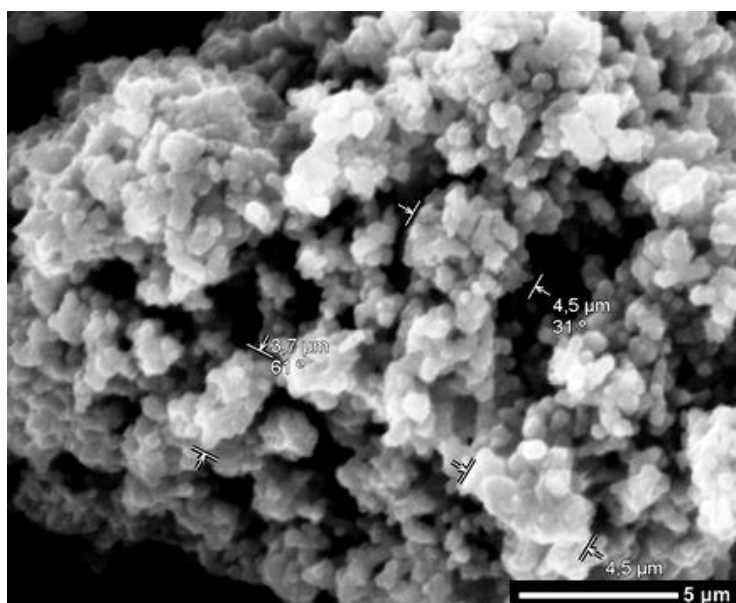


Рис. 3.2. Електронно-мікроскопічний знімок наповнювача ПАН

Для аналізу структурної поведінки композитів було проведено електронно-мікроскопічні дослідження. Порівняння впливу постійних фізичних полів на морфологію досліджених матеріалів показано на рис. 3.3 – 3.5. Морфологія для композитів наповнених різними оксидами металів є подібною, тому як приклад наведено лише електронно-мікроскопічні знімки для ЕП – PbO, сформованого при різних умовах.

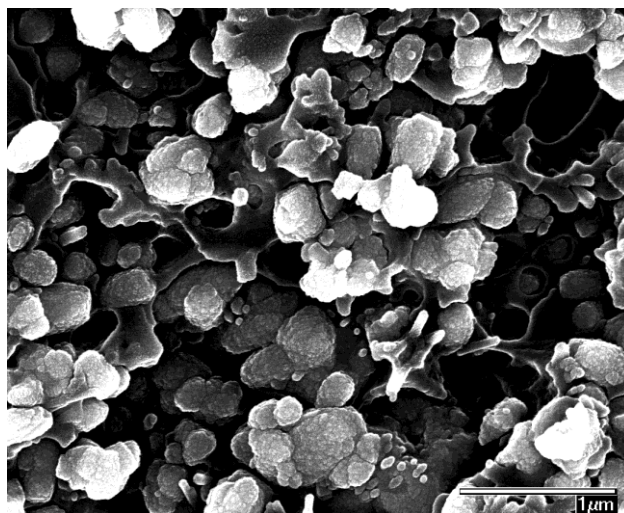


Рис. 3.3. Електронно-мікроскопічні знімки зразків композитів ЕП – PbO, сформованого без впливу фізичних полів

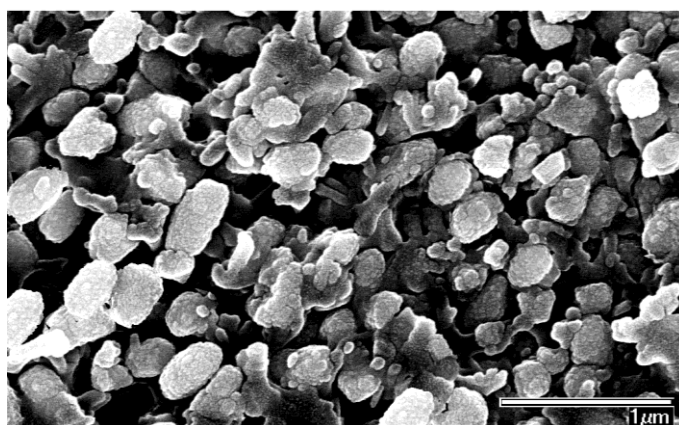


Рис. 3.4. Електронно-мікроскопічні знімки зразків композитів ЕП – PbO, сформованого під впливом магнітного поля

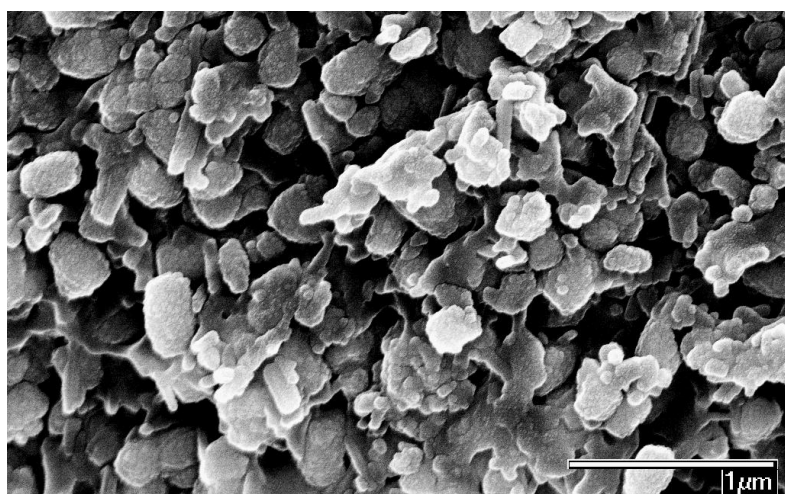
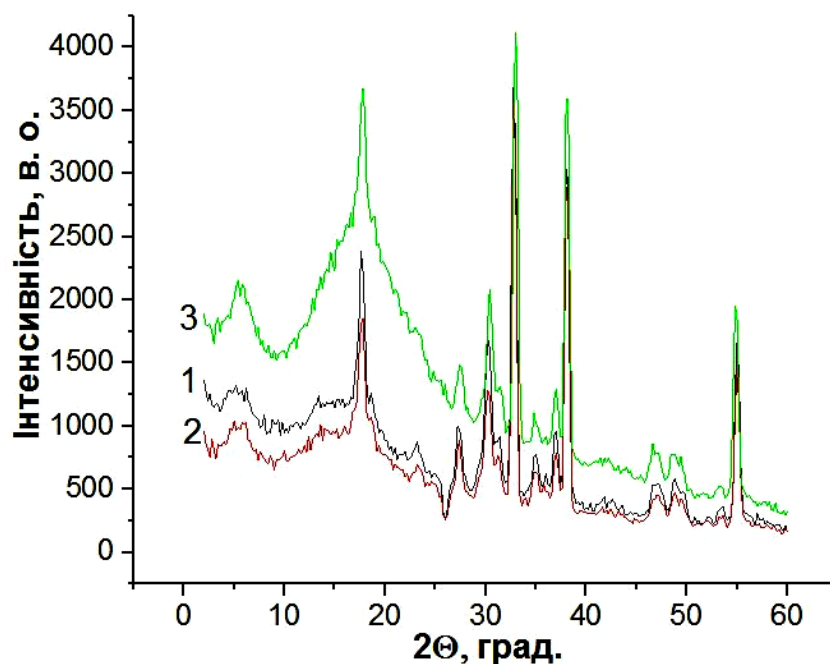


Рис. 3.5. Електронно-мікроскопічні знімки зразків композитів ЕП – PbO, сформованого під впливом електричного поля

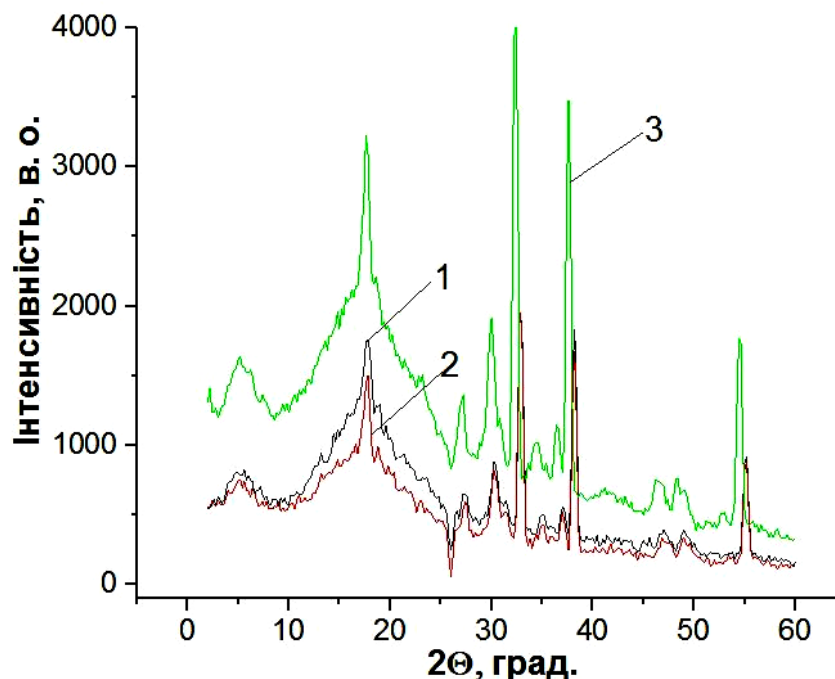
Вплив постійного магнітного поля викликає зміщення і орієнтування макромолекул вздовж градієнта поля. У результаті утворюються зшиті анізотропні структури, що витягнуті перпендикулярно напрямку силових ліній ПМП. Це явище характерно і для ПЕП: спостерігається орієнтація дипольних молекул за напрямком дії поля. При цьому потенціальна енергія диполя є мінімальною і сумарний електричний момент усіх диполів виявляється відмінним від нуля, викликаючи так званий орієнтаційний момент (I_{op}) [91, 103 133].

На рис. 3.6, 3.7 наведено рентгенівські дифрактограми для зразків ЕП – CdO і ЕП – CdO + ПАН, сформованих при різних умовах тверднення.



1) н.у.; 2) ПМП; 3) ПЕП.

Рис. 3.6. Рентгенівська дифрактограма для ЕП – CdO, сформованого за різних умов тверднення.



1) н.у.; 2) ПМП; 3) ПЕП.

Рис. 3.7. Рентгенівська дифрактограма для ЕП – CdO + ПАн, сформованого за різних умов тверднення.

Епоксидний полімер має аморфну структуру, тоді як епоксидні композити наповнені неорганічними наповнювачами – аморфно-кристалічну. Порівняння областей розсіяння $2\theta_I = 20 - 26^\circ$ та $2\theta_{II} = 45 - 54^\circ$ показує, що в структурі кристалічної фази CdO відбулися зміни: частина рефлексів «згасла», інші змінили інтенсивність і форму. Проте рефлекси $2\theta = 30,2^\circ; 33,0^\circ; 38,3^\circ$ та $55,24^\circ$ з найбільшою інтенсивністю залишаються незмінними, що свідчить про стійкість кристалічної системи CdO у складі композитів.

Для визначення позицій основних рефлексів кубічної структури CdO при її перенесенні у об'єм епоксидної сітки, що формувалася за різних умов, було виконано розрахунки просторових позицій рефлексів, які утворюються внаслідок відбиття рентгенівських променів певними кристалографічними площинами. Для цього застосовувалося співвідношення [129]:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}, \quad (3.2)$$

де a – сторона куба ($a = 4,696$);

d – міжплощинні відстані кубічної системи;

hkl – індекс Міллера ($hkl = 0, 1, 2, 3 \dots$).

У результаті були розраховані очікувані величини $d_{100}, d_{110}, d_{111}, d_{210} \dots d_{300}$ міжплощинних відстаней, що визначають кубічну систему CdO. Далі, підставляючи $\frac{1}{d_{hkl}^2}$ з рівняння (3.2) у вираз закону Вульфа-Брегга:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4 \sin^2 \vartheta}{\lambda^2}, \quad (3.3)$$

було отримано співвідношення:

$$\frac{\sin^2 \vartheta}{h^2 + k^2 + l^2} = \frac{\lambda^2}{4a^2}, \quad (3.4)$$

що дозволяє розрахувати $\sin^2 \theta$, визначити загальний фактор і теоретичні значення індексів рефлексів вихідного порошку наповнювача CdO. Кількість основних рефлексів в інтервалі кутів $2\theta = 2 - 60^\circ$, що характеризують кубічну систему $cF8$, повинно становити 8. Для визначення кількості основних рефлексів, що відповідають даному зразку, було використано параметри кристалічної ґратки CdO і наступне рівняння:

$$N = \frac{Vd_c}{M_{CdO}} \times K_p, \quad (3.5)$$

де N – кількість молекул CdO, що утворюють ґратку;

V – об'єм ґратки;

d_c – щільність ґратки ($d_c = 8,15 \cdot 10^{-3}$ кг/м³);

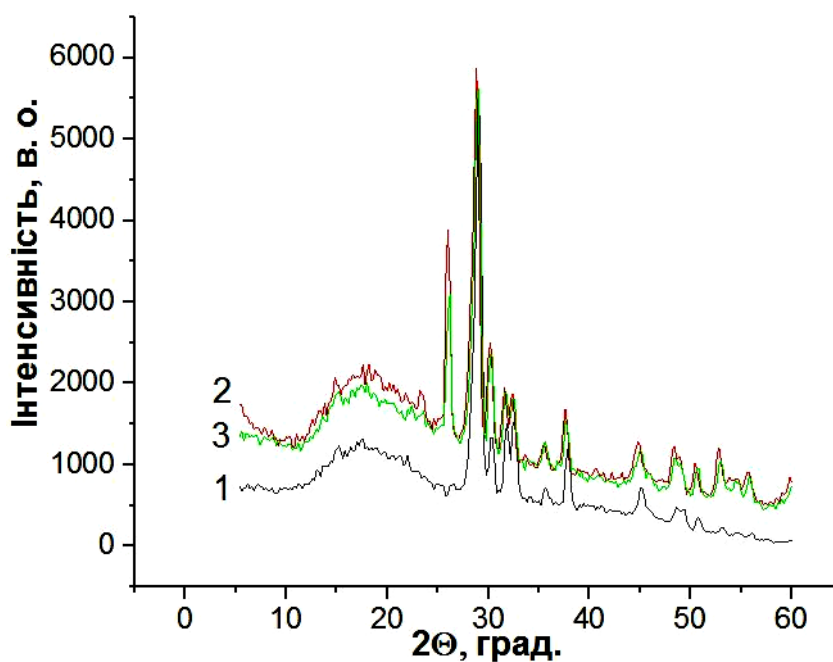
M_{CdO} – молекулярна маса оксиду кадмію;

K_p – коефіцієнт щільно упакованої кубічної системи ($K_p = 0,74$).

У результаті проведених розрахунків було встановлено 5 основних рефлексів. Частина рефлексів на дифрактограмах композитів, сформованих при

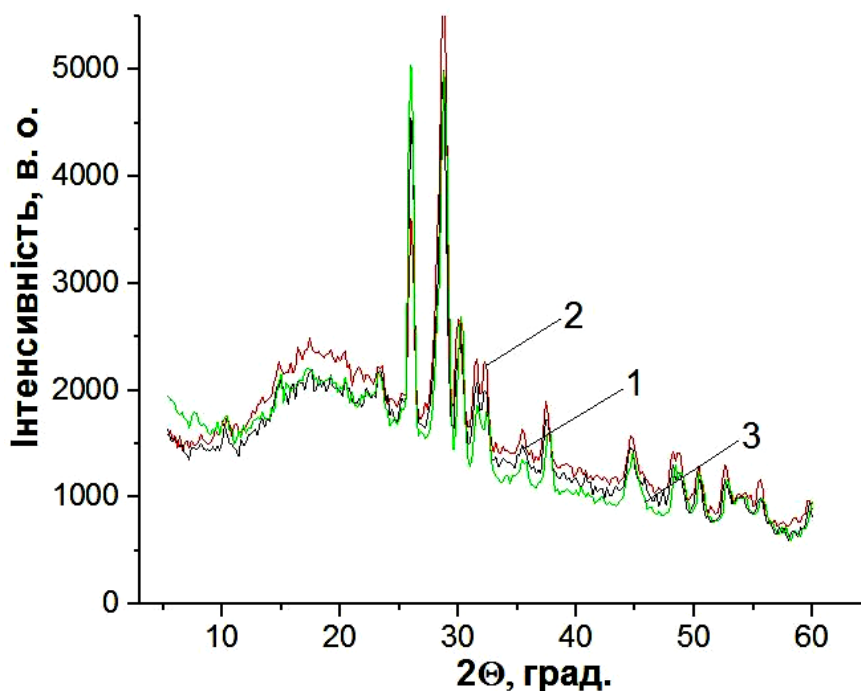
різних умовах, однакова. У роботі [135, 103] показано, що зростання вмісту ПАН у складі хімічної сітки поліепоксиду позначається на збільшенні кількості кристалічних рефлексів на рентгенівських дифрактограмах досліджуваних зразків. Зміну кутового положення, деяких із них, пояснено формуванням кристалічної фази кластера ПАН і супроводжується обертанням площин відбивання внаслідок взаємодії кристалічних ґраток ПАН із хімічною сіткою. Під збільшення об'ємної частки ПАН, на відміну від оксидів металів, не змінюється щільність сітки та її структура. Середній розмір кристалітів становить 14,5 нм [136].

На рис. 3.8, 3.9 наведено рентгенівські дифрактограми для композитів ЕП – РbО і ЕП – РbО + ПАН, сформованих при різних умовах тверднення.



1) н.у.; 2) ПМП; 3) ПЕП.

Рис. 3.8. Рентгенівська дифрактограма для ЕП – РbО , сформованого за різних умов тверднення.

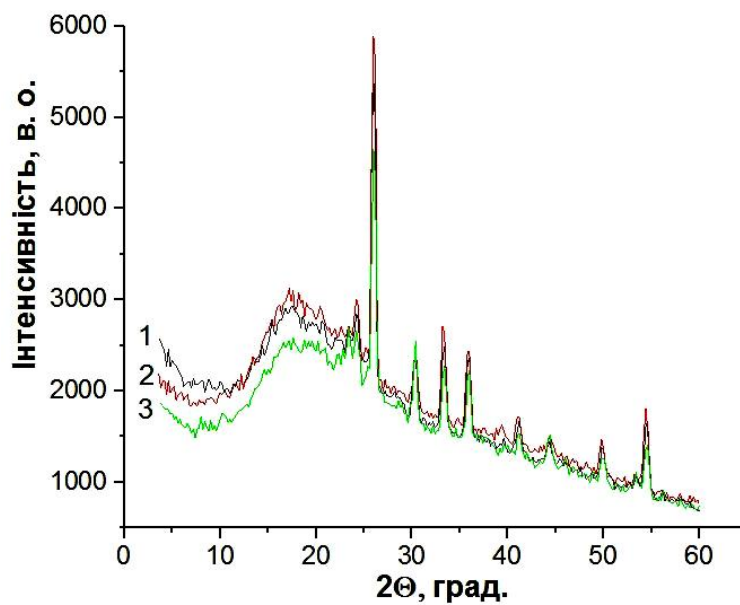


1) н.у.; 2) ПМП; 3) ПЕП.

Рис. 3.9. Рентгенівська дифрактограма для ЕП – PbO + ПАН, сформованого за різних умов тверднення.

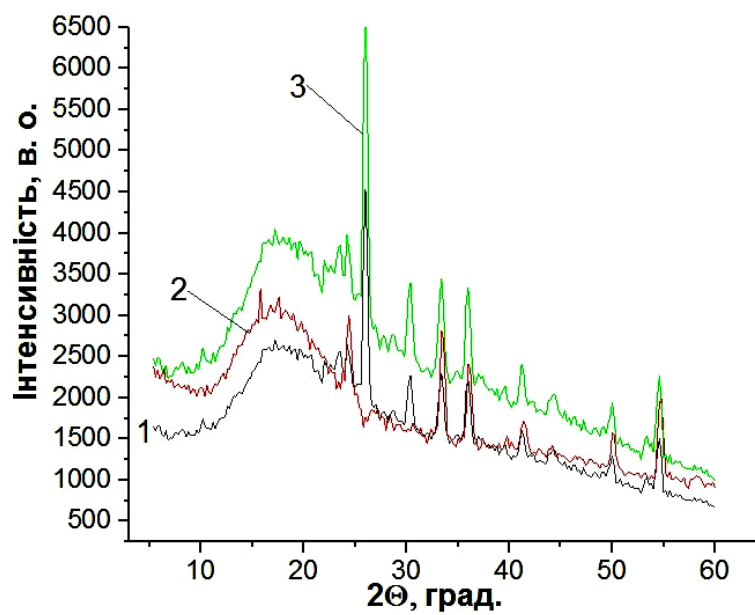
Для кристалічної сполуки β -PbO характерно наявність 17 основних рефлексів в області $2\theta = 28 - 58^\circ$. Поява нових рефлексів у областях $2\theta \sim 26^\circ, 50,6^\circ, 54,6^\circ$ свідчить про перерозподіл інтенсивностей та частковий кутовий зсув максимумів певних рефлексів. Проте відсутність серед проіндексованих $d(o)$ та $d(c)$ рефлексів, що мають кутове положення $2\theta \sim 26^\circ; 50,6^\circ; 54,6^\circ$. Порівняння змін інтенсивностей рефлексів $2\theta = 26,11^\circ$ та $2\theta = 29^\circ$ свідчить, що $I_{26,11}/I_{29}$ для ЕП – PbO_{ПМП} становить 59/100; для ЕП – PbO_{ПЕП} – 8/100; для ЕП – PbO + ПАН_{н.у.} – 84/95; ЕП – PbO + ПАН_{ПМП} – 46/95; ЕП – PbO + ПАН_{ПЕП} – 98/93. Для зразку ЕП – PbO_{н.у.} $I_{26,11}/I_{29}$ становить 6/100 (рис. 3.8, 3.9). У вихідному порошку оксиду плюмбуму присутні кристаліти β -форми, розміри яких становлять 12,4 – 16,9 Å [137, 138].

Рентгенівські дифрактограми для ЕП – Cr₂O₃ і ЕП – Cr₂O₃ + ПАН, сформованих при різних умовах тверднення представлені на рис. 3.10 і 3.11.



1) н.у.; 2) ПМП; 3) ПЕП.

Рис. 3.10. Ренгенівська дифрактограма для ЕП – Cr_2O_3 , сформованого за різних умов тверднення.



1) н.у.; 2) ПМП; 3) ПЕП.

Рис. 3.11. Ренгенівська дифрактограма для ЕП – Cr_2O_3 + ПАН, сформованого за різних умов тверднення.

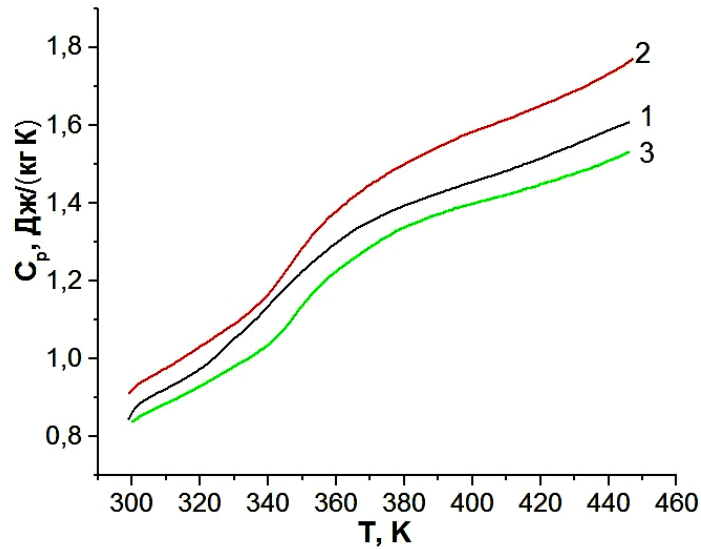
Перехід Cr_2O_3 від індивідуальної сполуки до стану наповнювача даних композитів не супроводжується значними змінами в кутовому положенні та змінами інтенсивностей головних максимумів гексагональної сингонії. Але це не стосується композиту ЕП – Cr_2O_3 + ПАН. Для ЕП – Cr_2O_3 + ПАН_{н.у.} характерно згасання рефлексів d_{022} та d_{011} , а при зміні умов тверднення композитів змінюється інтенсивність рефлексів d_{014} , d_{111} та d_{110} . Під впливом фізичних полів на ЕП – Cr_2O_3 + ПАН спостерігається орієнтаційне впорядкування у кристалітних системах за рахунок докристалізації областей дефектів в Cr_2O_3 . Під впливом ПЕП характеристики N , Q всіх кристалічних систем погіршуються.

Поліанілін під дією постійного електричного поля впливає на поляризаційні процеси, що відбуваються із молекулами цих сполук в процесі тверднення. Припинення впливу ПЕП призводить до часткової релаксації поляризації молекул ЕП $\leftrightarrow$ ПАН $\leftrightarrow$ Cr_2O_3 і, відповідно, до послаблення міжмолекулярних взаємодій компонентів. Середній розмір кристалітів становить 6 – 18 нм [139].

3.2. Температурна залежність питомої теплоємності для епоксидних композитів

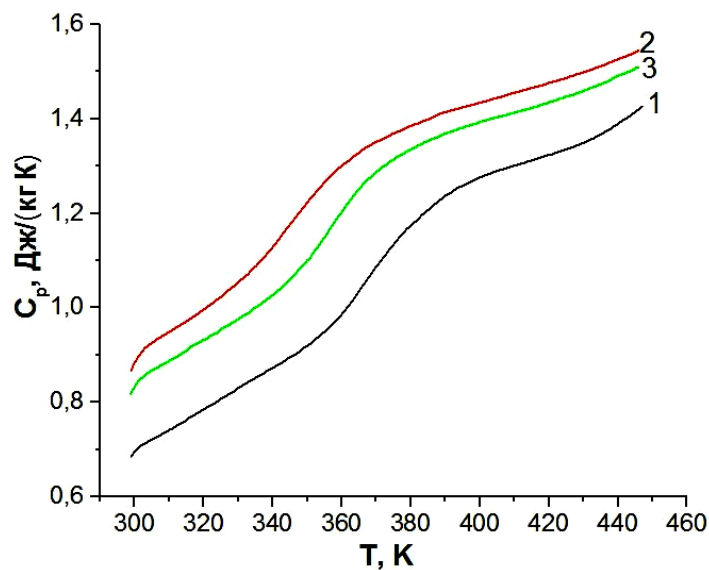
Були проведені дослідження питомої теплоємності композитів, залежно від складу та умов тверднення. Обробка фізичними полями впливають не лише на загальну питому теплоємність (C_p) полімерного матеріалу, але й на сегментальну рухливість (T_c) міжвузлових фрагментів ланцюгів зшитого реактопласту.

На рис. 3.12 і 3.13 наведено температурні залежності для ЕП – CdO і ЕП – CdO + ПАН.



1) н.у.; 2) ПМП; 3) ПЕП.

Рис. 3.12. Температурна залежність теплоємності для ЕП – CdO, сформованого за різних умов тверднення.



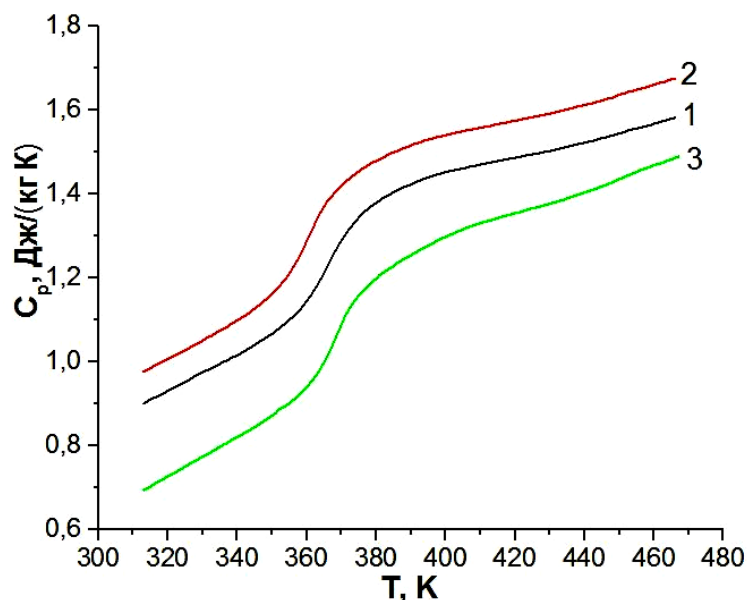
1) н.у.; 2) ПМП; 3) ПЕП.

Рис. 3.13. Температурна залежність теплоємності для ЕП – CdO + ПАН, сформованого за різних умов тверднення.

Введення ПАН до складу епоксидного композиту сприяє зменшенню питомої теплоємності і зростанню температури склування (T_c) для досліджуваних композитів. Це пояснюється зростанням щільності пакування макроланцюгів

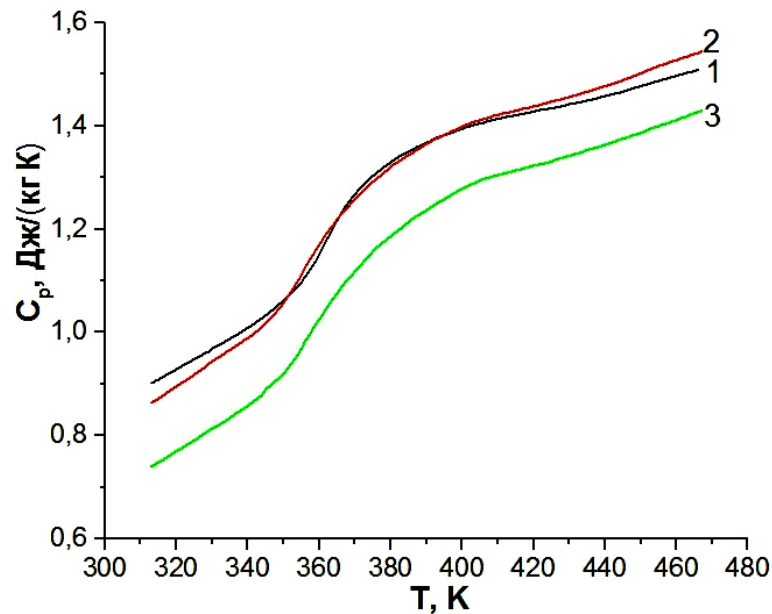
ЕП. Характеристики релаксаційних переходів, тобто інтервалу розклування (ΔT_c) і стрибок теплоємності (ΔC_p) при розклуванні зразків ЕП – CdO, ЕП – CdO + ПАН залишаються сталими. Це вказує на постійну кількість кінетичних сегментів, що беруть участь у релаксаційному процесі. Передбачалося, що зміна теплофізичних характеристик полімерної матриці ЕП внаслідок її взаємодії з макромолекулами ПАН, який за будовою є спряженим полімером, буде відбиватись на властивостях композитів, сформованих у постійних ПЕП, ПМП. Під впливом фізичних полів гетерогенність композиту ЕП – CdO зростає. Несумісність ЕП та дисперсного наповнювача CdO частково долається особливостями формування вихідного композиту ЕП – CdO + ПАН_{н.у.}. А саме, змочуванням поверхні частинок оксиду металу розчином епоксидної смоли, частково відновлюється внаслідок особливостей взаємодії органічної складової ЕП та диполів будови Cd^+O^- з ПЕП або ПМП [140].

На рис. 3.14, 3.15 наведено температурні залежності теплоємностей для ЕП – PbO і ЕП – PbO+ПАН, сформованих при різних умовах тверднення.



1) н.у.; 2) ПМП; 3) ПЕП.

Рис. 3.14. Температурна залежність теплоємності для ЕП – PbO, сформованого за різних умов тверднення.

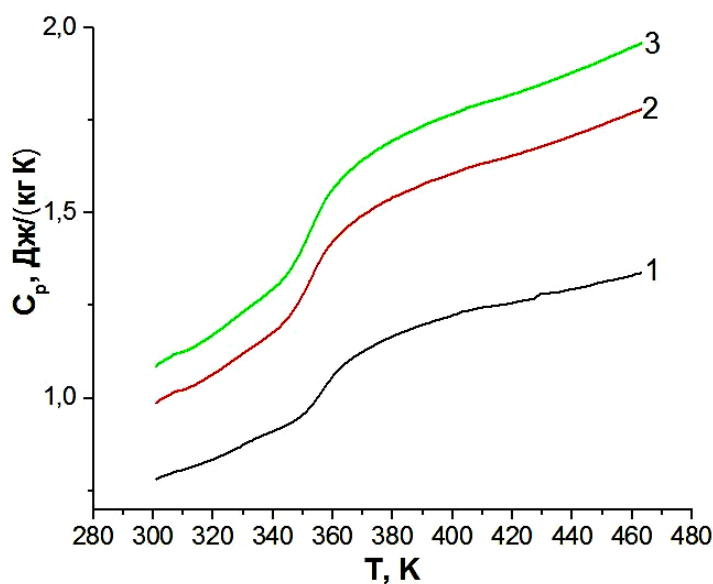


1) н.у.; 2) ПМП; 3) ПЕП.

Рис. 3.15. Температурна залежність теплоємності для ЕП – PbO + PAN, сформованого за різних умов тверднення.

Зразки, сформовані в ПМП або ПЕП, мають різні величини питомої теплоємності, але практично не змінюють вигляд функції $C_p = f(T, K)$, притаманний поліепоксидній матриці. Застосування фізичних полів впливає на величину стрибка ΔC_p , що характеризує рухливість кінетичних сегментів у процесі температурної релаксації. Найбільшу щільність пакування мають зразки ЕП – PbO_{ПЕП} і ЕП – PbO + PAN_{ПЕП}. Натомість зразкам ЕП, ЕП – PbO + PAN_{н.у.} та ЕП – PbO + PA_{ПМП} властива практично ідентична щільність упаковки, що позначається на величині C_p . Введення наповнювача в ЕП сприяє розпушуванню його структури, зростанню вільного об'єму і відповідно зменшенню величини порога ΔE_a . Тверднення таких композитів у ПМП чи ПЕП, навпаки, зумовлює зростання величини енергії активації та є наслідком змін у топологічній структурі епоксидного полімеру. Із даних можна зробити висновок, що природа наповнювача та його взаємодія з ЕП також впливають на величину ΔE_a . Введення до складу композитів поліаніліну стабілізує їхню структуру й практично нівелює вплив полів [141, 142].

Це стосується і температурних залежностей для ЕП – Cr_2O_3 , сформованих при різних умовах тверднення (рис. 3.16).



1) н.у.; 2) ПМП; 3) ПЕП.

Рис. 3.16. Температурна залежність теплоємності для ЕП – Cr_2O_3 , сформованого за різних умов тверднення.

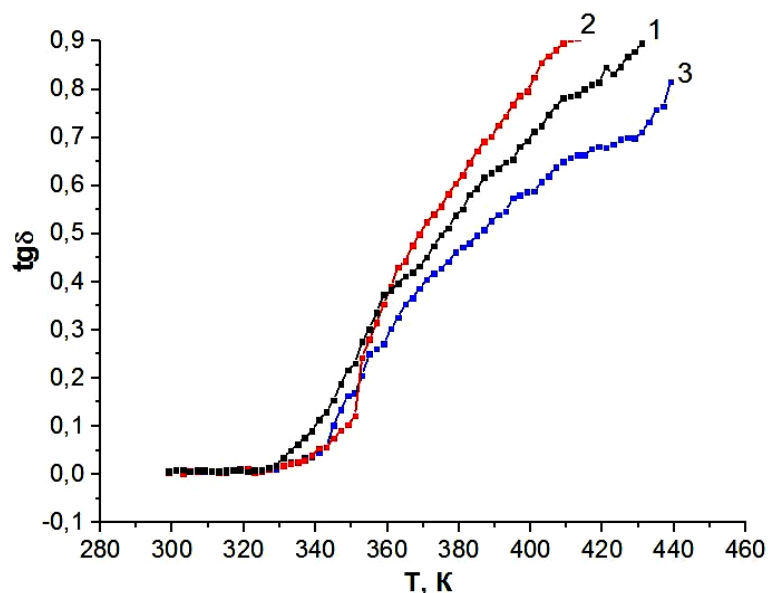
Значення температур склування для досліджуваних епоксидних композитів наведено у табл. 3.2.

Таблиця 3.2. – Значення температур склування для епоксидних композитів

Зразки	н.у.		ПМП		ПЕП	
	$T_{ск}, \text{K}$	$C_p, \text{Дж}/(\text{кг} \cdot \text{K})$	$T_{ск}, \text{K}$	$C_p, \text{Дж}/(\text{кг} \cdot \text{K})$	$T_{ск}, \text{K}$	$C_p, \text{Дж}/(\text{кг} \cdot \text{K})$
ЕП	344	0,38	341	0,299	339	0,280
ЕП – CdO	329	0,193	332	0,268	334	0,164
ЕП – CdO + ПАн	337	0,334	333	0,215	336	0,316
ЕП – PbO	350,58	0,292	350	0,321	348	0,246
ЕП – PbO +ПАн	346	0,321	340	0,364	338	0,353
ЕП – Cr_2O_3	335	0,333	333	0,323	335	0,285

3.3. Діелектричні характеристики епоксидних композитів

На рис. 3.17 наведено тангенси кута втрат $\operatorname{tg} \delta$ для ЕП, сформованого при різних умовах тверднення.

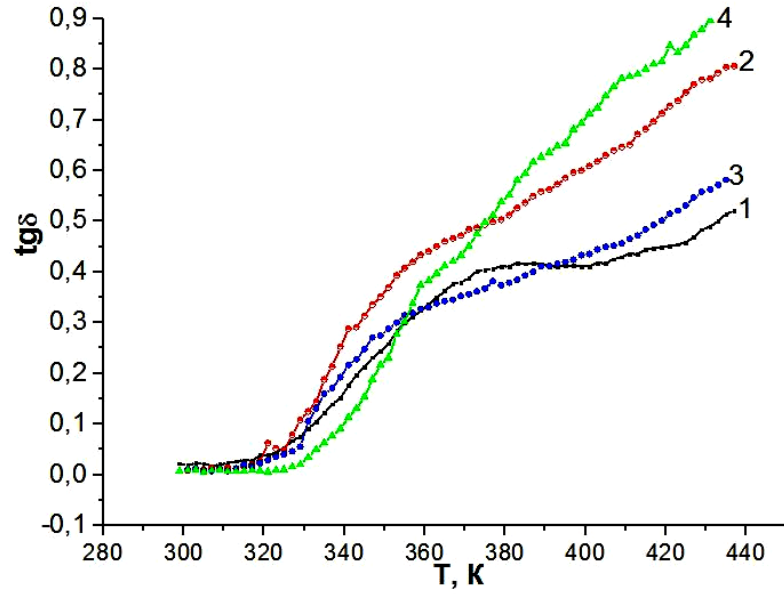


1) н.у.; 2) ПМП; 3) ПЕП.

Рис. 3.17. Температурна залежність тангенса кута діелектричних втрат для зразків ЕП, сформованих за різних умов тверднення.

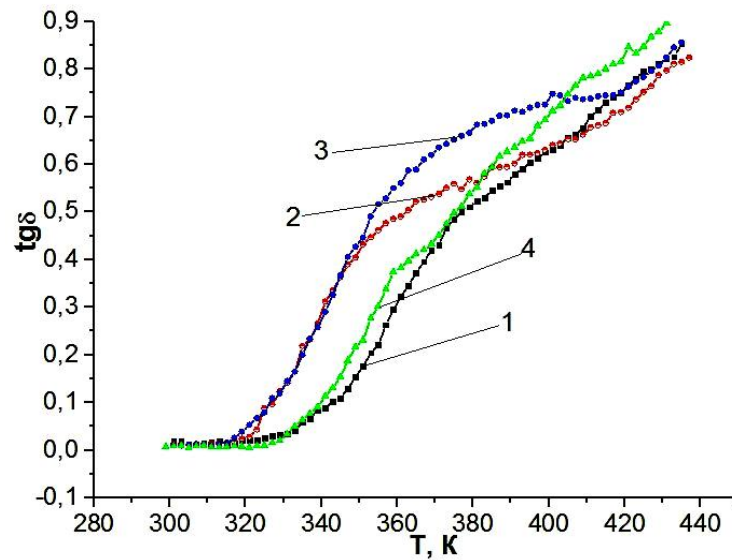
У ЕП спостерігаються зміни в топологічній структурі, зумовлені впливом зовнішніх умов (вплив зовнішніх фізичних полів) на протікання реакції поліприєднання та формування тривимірної хімічної сітки. Відмінності впливу фізичних полів проявляються після досягнення області 361 – 367 К (релаксації сегментів міжмолекулярних фрагментів ЕП). Зміни $\operatorname{tg} \delta = f(T, \Phi II)$ на інтервалі температур 370 – 440 К свідчать, що застосування ПМП або ПЕП до формування структури ЕП дозволяє змінювати щільність пакування хімічної сітки відносно вихідного її стану (н.у.). Високотемпературний перехід в області 407 – 409 К, який можна пов'язати з релаксацією у дифенілолпропановому фрагменті, зберігається незалежно від зовнішніх умов впливу.

На рис. 3.18, 3.19 наведено температурні залежності тангенсу кута діелектричних втрат зразків ЕП – CdO та ЕП – CdO + ПАН відповідно.



1) н.у.; 2) ПМП; 3) ПЕП; 4) ЕП_{н.у.}

Рис. 3.18. Температурна залежність тангенса кута діелектричних втрат для зразків ЕП – CdO сформованих за різних умов тверднення.

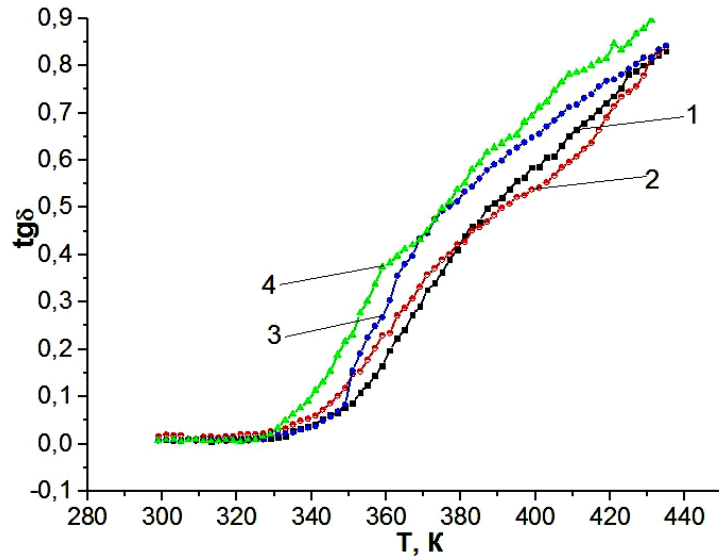


1) н.у.; 2) ПМП; 3) ПЕП; 4) ЕП_{н.у.}

Рис. 3.19. Температурна залежність тангенса кута діелектричних втрат для зразків ЕП – CdO + ПАН, сформованих за різних умов тверднення.

Взаємодія частинок наповнювача CdO з епоксидною матрицею сприяє зростанню її здатності до дисипації електричного поля після переходу до високоеластичного стану (крива 2 на рис. 3.18). Вплив фізичних полів на взаємодію ЕП $\leftrightarrow$ CdO проявляється не лише на діелектричних характеристиках композитів, але і на інших властивостях, оскільки змінює структуру зразків (криві 3, 4 на рис. 3.18). Порівняння кривих температурних залежностей $tg\delta$ для ЕП і ЕП – CdO вказує на зростання температури α -переходу до 371 К, що свідчить про обмеження рухливості міжмолекулярних фрагментів епоксидної матриці частинками наповнювача. Оцінка впливу фізичних полів на $tg\delta$ наповненого композиту свідчить, що орієнтаційний вплив фізичних полів збільшує вільний об'єм молекулярних ланцюгів хімічної сітки, наслідком чого є зниження T_c на 8 К та 14 К для ПМП і ПЕП відповідно. Зміни, що спостерігаються в області високотемпературного переходу 407 – 409 К на кривих 3, 4 рис. 3.18 є результатом орієнтаційних та поляризаційних впливів ПМП, ПЕП на структуру фрагменту дифенілолпропану (ДГЄДФП) в епоксидній матриці [104]. Це підтверджується зростанням T_c для ЕП – CdO + ПАН та достатньої близькості температурної залежності сімейства кривих $tg\delta = f(T, \Phi\Pi)$ до ненаповненого епоксиполімеру (рис. 3.18). Для композиту ЕП – CdO + ПАН обробка у ПМП є більш ефективнішою ніж у ПЕП.

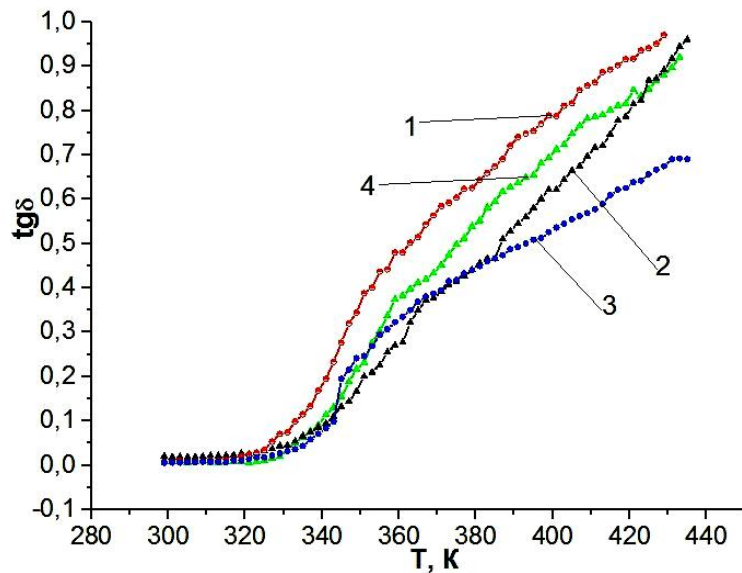
Наведені криві температурної залежності тангенса кута діелектричних втрат для ЕП – 3% PbO та ЕП є подібними. Передбачалося, що через велику молекулярну масу та об'єм атомів PbO, його вплив на $tg\delta$ буде більшим ніж для CdO. Але PbO як і CdO є діаманетиками. Тобто, відповідно до правила Ленца під впливом зовнішнього магнітного поля із напруженістю H , що впливає на атоми діаманетика, виникає магнітний момент, який діє проти зовнішнього поля і спричиняє його послаблення. Це правило повністю виконується, проте вплив ПЕП на температурну залежність тангенсу діелектричних втрат зразка ЕП – PbO є більш вираженим (криві 2, 3 на рис. 3.20).



1) н.у.; 2) ПМП; 3) ПЕП; 4) ЕП_{н.у.}

Рис. 3.20. Температурна залежність тангенса кута діелектричних втрат для зразків ЕП – PbO, сформованих за різних умов тверднення.

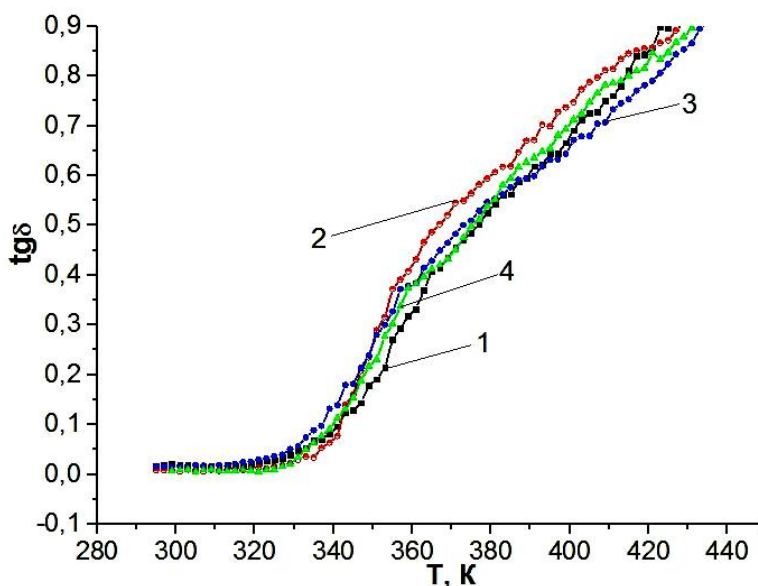
Така залежність характерна і для кривих температурної залежності тангенса діелектричних втрат для ЕП – PbO + ПАН (рис. 3.21)



1) н.у.; 2) ПМП; 3) ПЕП; 4) ЕП_{н.у.}

Рис. 3.21. Температурна залежність тангенса кута діелектричних втрат для зразків ЕП – PbO + ПАН, сформованих за різних умов тверднення.

Криві температурної залежності тангенса кута діелектричних втрат для зразків ЕП і ЕП – Cr_2O_3 , сформованих при різних умовах тверднення, є подібними (рис. 3.22).



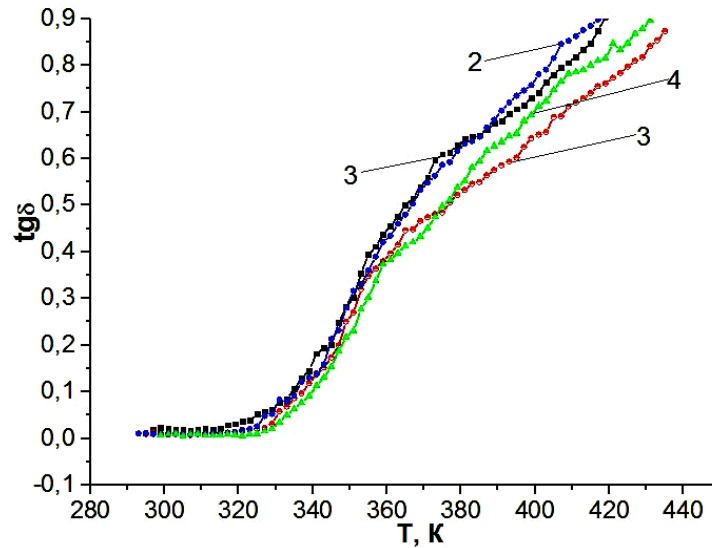
1) н.у.; 2) ПМП; 3) ПЕП; 4) ЕП_{н.у.}

Рис. 3.22. Температурна залежність тангенса кута діелектричних втрат для зразків ЕП – Cr_2O_3 , сформованих за різних умов тверднення.

Але після досягнення 360 К ПЕП проявляє більший вплив на $\text{tg}\delta$. Це характерно і для інших композитних матеріалів, наповнених різними оксидами металів. Також спостерігається збільшення щільності пакування хімічної сітки. Для ЕП – Cr_2O_3 + ПАН також виявляється більший вплив саме ПЕП як і для композитів ЕП – CdO + ПАН і ЕП – PbO + ПАН. Була виміряна діелектрична проникність (ϵ') при температурах: 303 К (склоподібний стан); 351 К (область розклування) і 401 К (високоеластичний стан: $T_c + 50$ К), для композитів, сформованих за різних умов тверднення. Усі зразки мають невелику величину ϵ' , незалежно від складу та умов формування, відповідно незначною є поляризація цих матеріалів. Цей результат є цілком очікуваним при даній концентрації наповнювача, яка відповідає досягненню ним порогу перколяції [138, 143] (табл. 3.3, рис. 3.23).

Таблиця 3.3 – Діелектрична проникність для ЕП і полімерних композитів
із різними видами наповнювача

Зразки	T, К	Діелектрична проникність, ϵ'		
		н.у.	ПМП	ПЕП
ЕП	303	7,4	7,7	6,3
	351	9,9	10,1	8,2
	401	13,92	16,7	11,8
ЕП – CdO	303	6,9	8,0	7,1
	351	9,0	12,6	11,4
	401	9,2	16,2	13,7
ЕП – CdO + ПАн	303	7,3	8,4	7,0
	351	9,0	14,6	12,7
	401	13,1	17,1	14,2
ЕП – PbO	303	7,1	6,4	7,8
	351	8,5	8,0	9,7
	401	11,0	9,2	13,7
ЕП – PbO + ПАн	303	6,5	8,0	7,3
	351	8,5	12,5	10,0
	401	10,3	18,4	13,8
ЕП – Cr ₂ O ₃	303	7,1	8,3	7,1
	351	9,2	11,5	9,9
	401	12,3	17,8	12,8
ЕП – Cr ₂ O ₃ + ПАн	303	8,3	8,0	8,2
	351	11,8	11,0	11,6
	401	17,2	16,4	17,7

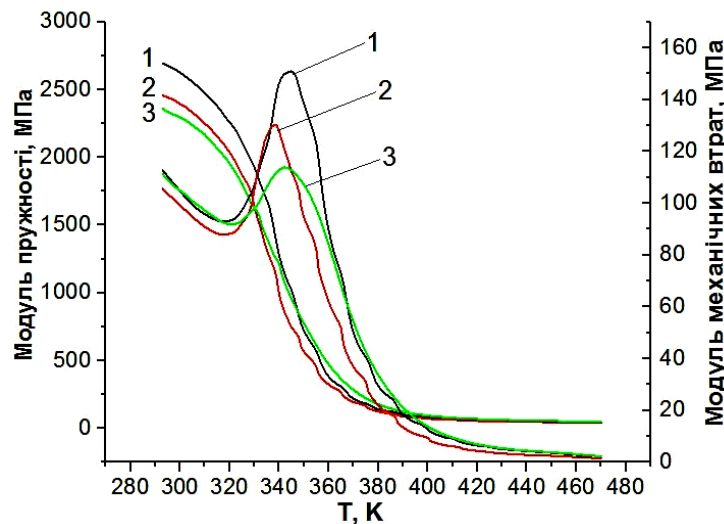


1) н.у.; 2) ПМП; 3) ПЕП; 4) ЕП_{н.у.}

Рис. 3.23. Температурна залежність тангенса кута діелектричних втрат для зразків ЕП – Cr_2O_3 + ПАН, сформованих за різних умов тверднення.

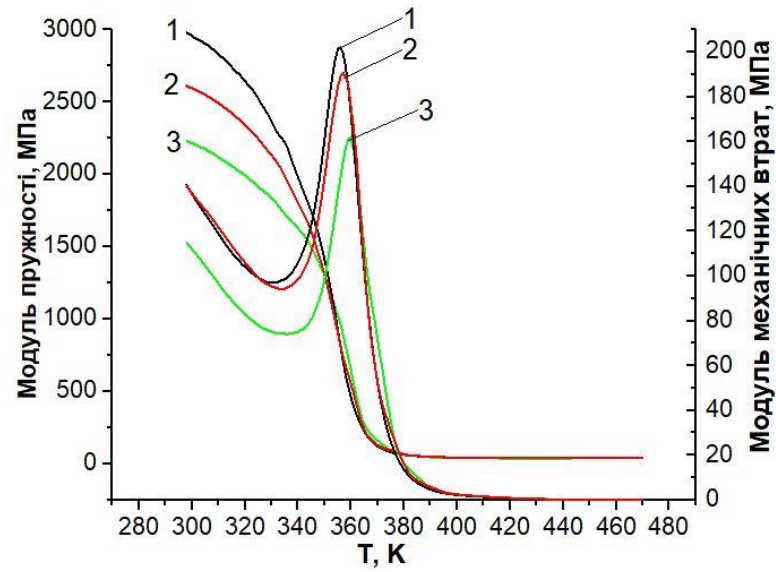
3.4. Динамічно механічні характеристики епоксидних композитів

Результати температурних залежностей модулів пружності і механічних втрат для епоксидних композитів, що наповнені різними неорганічними наповнювачами наведено на рис. 3.24 – 3.26.



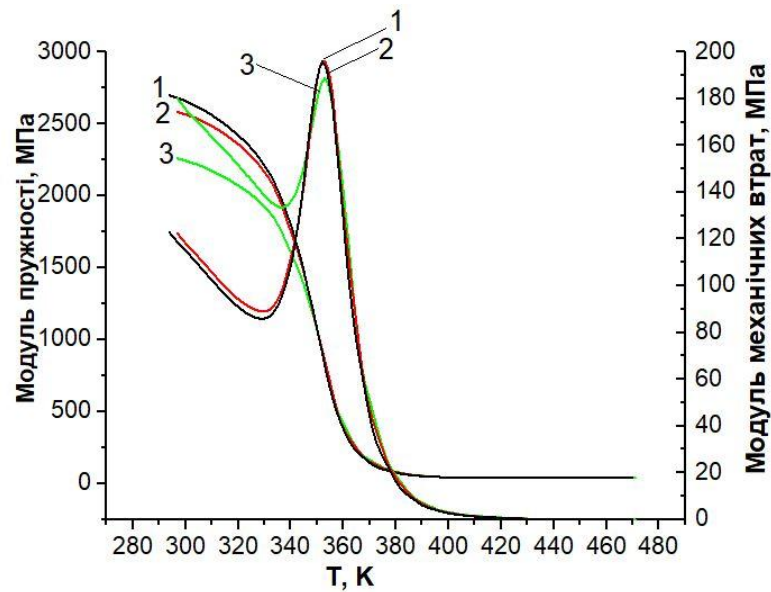
1) н.у.; 2) ПМП; 3) ПЕП.

Рис. 3.24 Температурні залежності модулів пружності і механічних втрат для ЕП - CdO , сформованого за різних умов тверднення.



1) н.у.; 2) ПМП; 3) ПЕП.

Рис. 3.25. Температурні залежності модулів пружності і механічних втрат для ЕП – PbO, сформованого за різних умов тверднення.



1) н.у.; 2) ПМП; 3) ПЕП.

Рис. 3.26 Температурні залежності модулів пружності і механічних втрат для ЕП – Cr₂O₃, сформованого за різних умов тверднення.

Аналіз кривих показує, що зовнішні умови тверднення практично не впливають на температуру α – переходу ненаповненого ЕП. Але введений до складу неорганічний наповнювач розпушує структуру ЕП і сприяє зниженню температури склування епоксидного композиту. Для композитів, що містять різні за природою оксиди металів, величина E' є різною. Відмінності в структурі, зумовлені умовами тверднення, зникають під впливом зростаючої кінетичної рухливості міжланцюгових фрагментів хімічної сітки при її переході у вискоеластичний стан. Натомість, обробка фізичними полями впливає на модулі пружності і механічних втрат. Тобто, зниження E'' ненаповненого ЕП, і T_c дає підстави припустити, що наповнювач впливає не тільки на міжмолекулярні взаємодії в композитах, але й на густину зшивання сформованої сітки. Тобто, під дією фізичних полів змінюються структура та характеристики міцності хімічної сітки ЕП і епоксидних композитів [144].

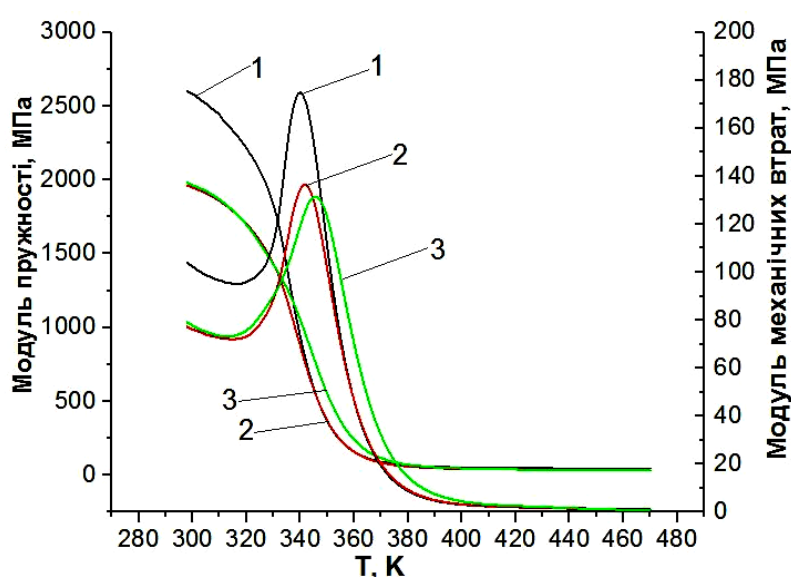
Введення наповнювачів сприяє зростанню динамічного модуля пружності E' , виміряного при 298 К, тобто в області склоподібного стану епоксидної матриці (табл. 3.2).

Таблиця 3.4 – Значення модуля пружності для епоксидних композитів

Зразки	E' , МПа		
	н.у.	ПМП	ПЕП
ЕП	2539	2401	2360
ЕП – CdO	2648	2417	2311
ЕП – CdO + ПАн	2602	1982	1961
ЕП – PbO	2981	2611	2230
ЕП – PbO+ПАн	2859	2412	2124
ЕП – Cr ₂ O ₃	2673	2577	2255

Ймовірною причиною такої поведінки модуля E' є утворення додаткових фізичних зв'язків між матрицею і наповнювачем. Після впливу постійних фізичних полів спостерігається зменшення динамічного модуля пружності E' . Тому що, постійні фізичні поля додатково спричиняють впорядкування структури і ущільнення макромолекул і наповнювача в епоксидних композитах.

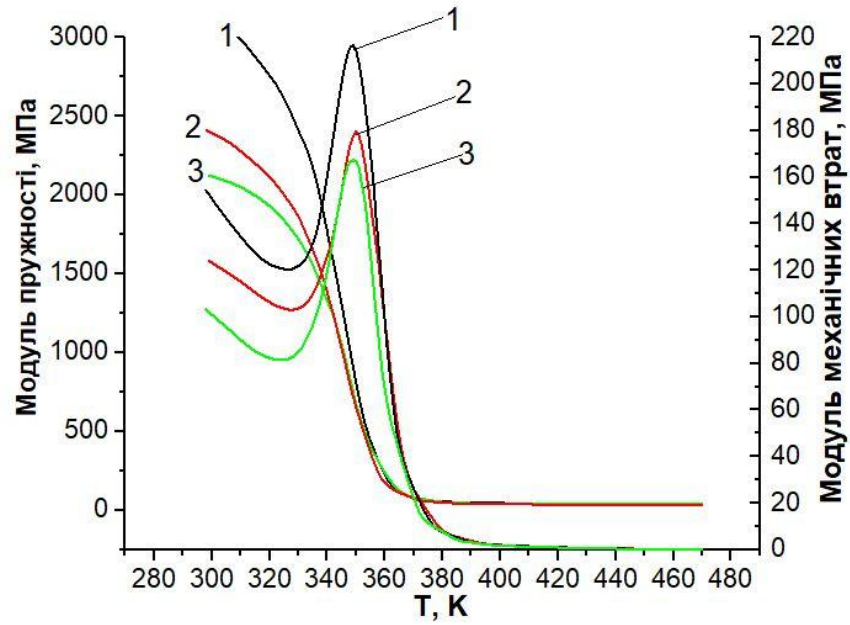
Присутність ПАН послаблює вплив полів на орієнтаційне впорядкування полярних молекул системи $EP \leftrightarrow Me^+O^-$ (рис. 3.27).



1) н.у.; 2) ПМПІ; 3) ПЕП.

Рис. 3.27 Температурні залежності модулів пружності і механічних втрат для ЕП – CdO + ПАН, сформованого за різних умов тверднення.

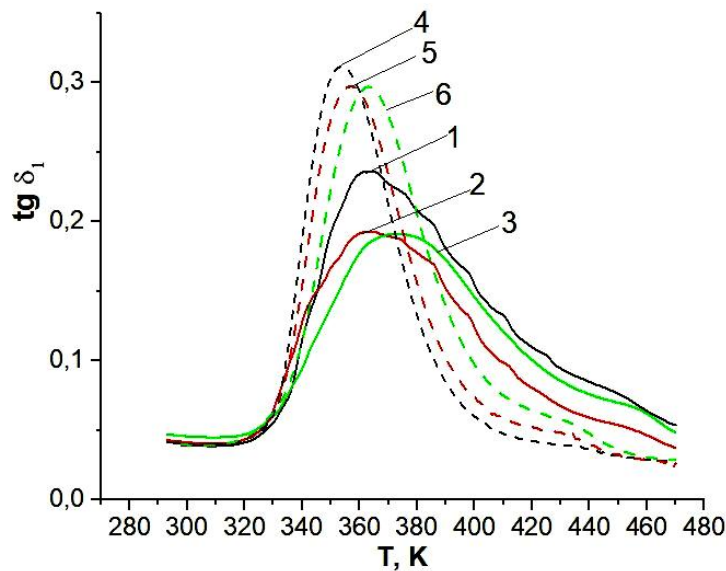
Проте обмеженість кінетичної рухливості континуума молекул хімічної сітки вихідного ЕП та сформованого в фізичних полях залишається практично сталою. Це є наслідком заморожування поляризаційних (орієнтаційних) процесів ароматичними фрагментами молекул мономеру дигліциділового етеру дифенілолпропану. Введення наповнювача в середовище полімерної сітки призводить до появи вільного об'єму і, забезпечує зниження порога активації сегментальної рухливості (рис. 3.28).



1) н.у.; 2) ПМП; 3) ПЕП.

Рис. 3.28. Температурні залежності модулів пружності і механічних втрат для ЕП – РbО + ПАн, сформованого за різних умов тверднення.

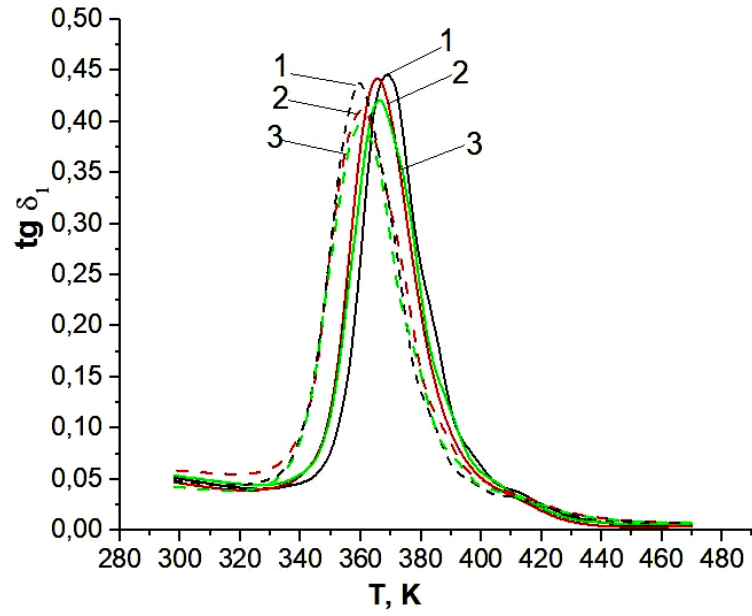
Сегментальна рухливість для таких епоксидних композитів проявляється при температурі, що дорівнює або є більшою $T_{ск}$ (рис. 3.29 – 3.31).



ЕП – CdO за: 1) н.у.; 2) ПМП; 3) ПЕП;

ЕП – CdO + ПАн за: 4) н.у.; 5) ПМП; 6) ПЕП.

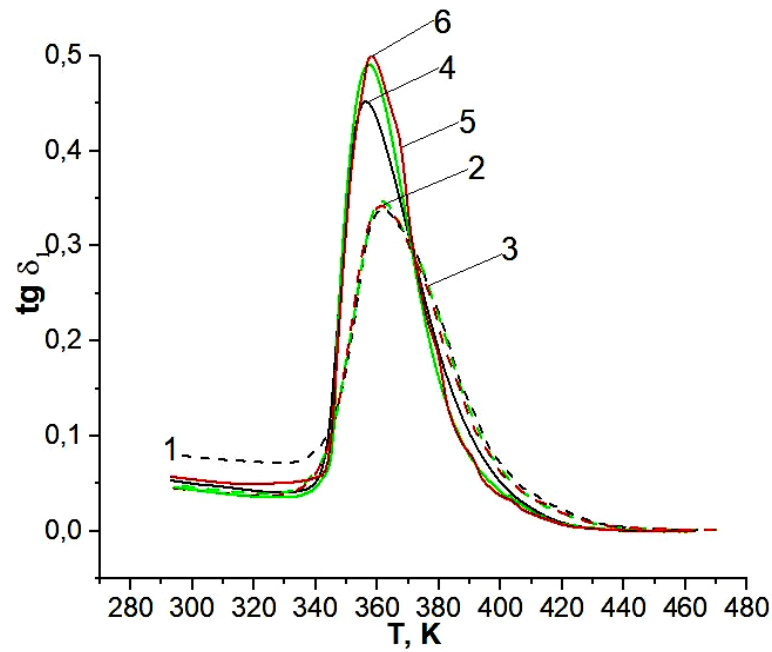
Рис. 3.29. Температурні залежності тангенса кута механічних втрат.



ЕП – PbO за: 1) н.у.; 2) ПМП; 3) ПЕП;

ЕП – PbO + ПАн за: 4) н.у.; 5) ПМП; 6) ПЕП.

Рис. 3.30. Температурні залежності тангенса кута механічних втрат.



ЕП за: 1) н.у.; 2) ПМП; 3) ПЕП;

ЕП – Cr₂O₃ за: 4) н.у.; 5) ПМП; 6) ПЕП.

Рис. 3.31. Температурні залежності тангенса кута механічних втрат.

При температурах значно нижчих $T_{ск}$ для даних зразків, при замороженій сегментальній рухливості і відсутності інших форм теплового руху механічні втрати є не дуже великими, так як практично вся енергія деформування повертається при знятті навантаження. Прояв рухливості ділянок ланцюгів, які перебувають під дією напруження, супроводжується релаксацією і зменшенням енергії, запасеної в ланцюгах, внаслідок зменшення напруги в них.

Надлишкова енергія розсіюється у вигляді тепла. Це викликає відставання розвитку деформації на кут δ , який можна розрахувати використовуючи рівняння:

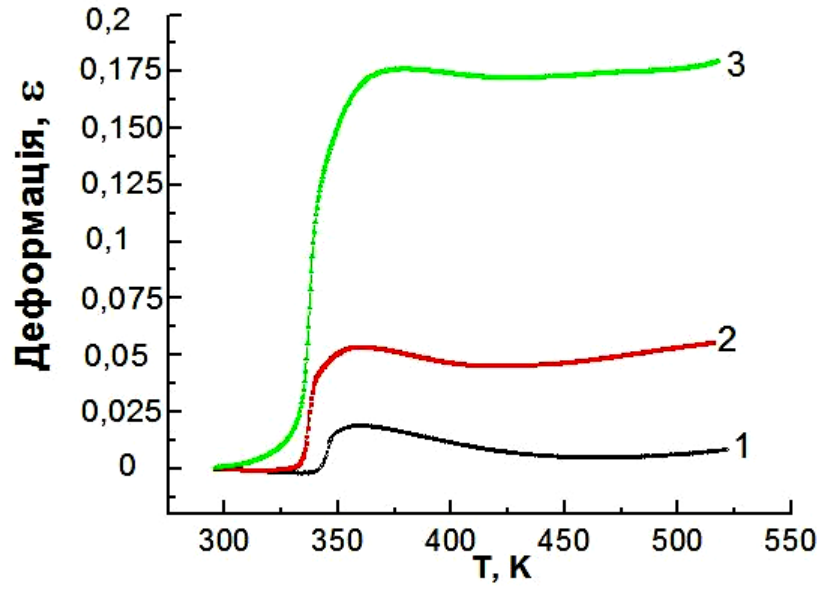
$$\operatorname{tg} \delta = \frac{E'}{E''} \quad (3.6)$$

При введенні неорганічних наповнювачів до складу ЕП спостерігається значне збільшення $\operatorname{tg} \delta$, при цьому температура максимумів зменшується. Найменші значення $\operatorname{tg} \delta$ характерні для ЕП – CdO. Обробка фізичними полями незначно впливає на дану величину, спричиняючи невелике зменшення температури максимуму $\operatorname{tg} \delta$ [145].

3.5. Термомеханічні властивості епоксидних композитів

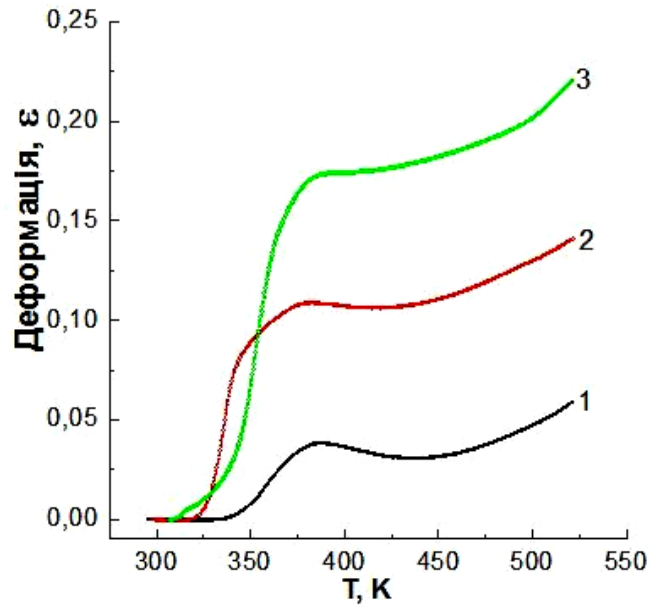
Статичні дослідження термомеханічних властивостей досліджуваних зразків проводили методом термомеханічного аналізу.

Для всіх зразків, що були сформовані при впливі фізичних полів, спостерігається зменшення температури склування. Обробка постійними фізичними полями сприяє утворенню більш стійкої структури епоксидних композитів. Тобто, руйнування зразків відбувається за більш високих температур. Слід зазначити, що інтенсивніше впливає постійне електричне поле ніж ПМП (рис. 3.32 – 3.35).



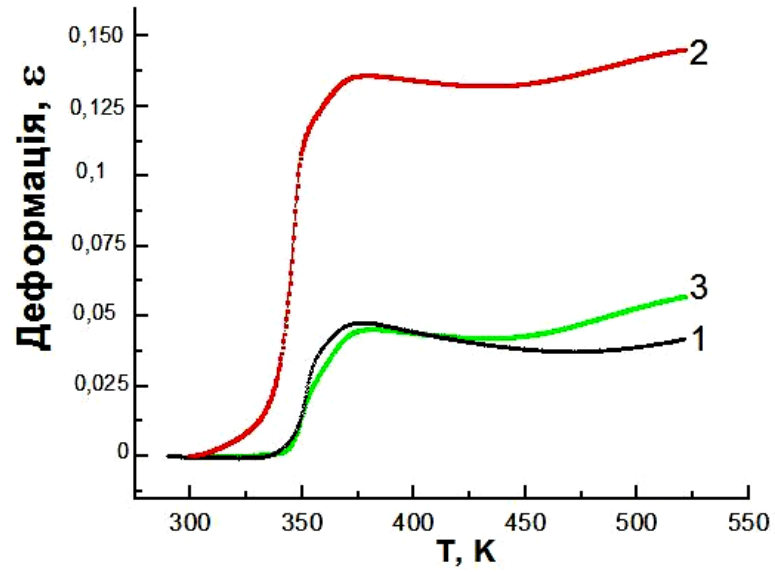
1) н.у.; 2) ПМП; 3) ПЕП.

Рис. 3.32. Термомеханічні криві епоксидного полімеру, сформованого за різних умов тверднення.



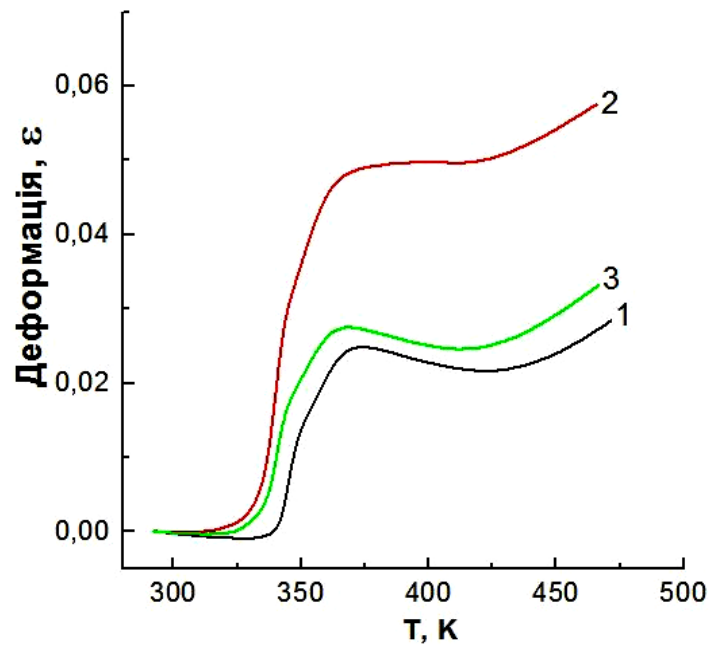
1) н.у.; 2) ПМП; 3) ПЕП.

Рис. 3.33. Термомеханічні криві ЕП – CdO, сформованого за різних умов тверднення.



1) н.у.; 2) ПМП; 3) ПЕП.

Рис. 3.34. Термомеханічні криві PbO, сформованого за різних умов тверднення.

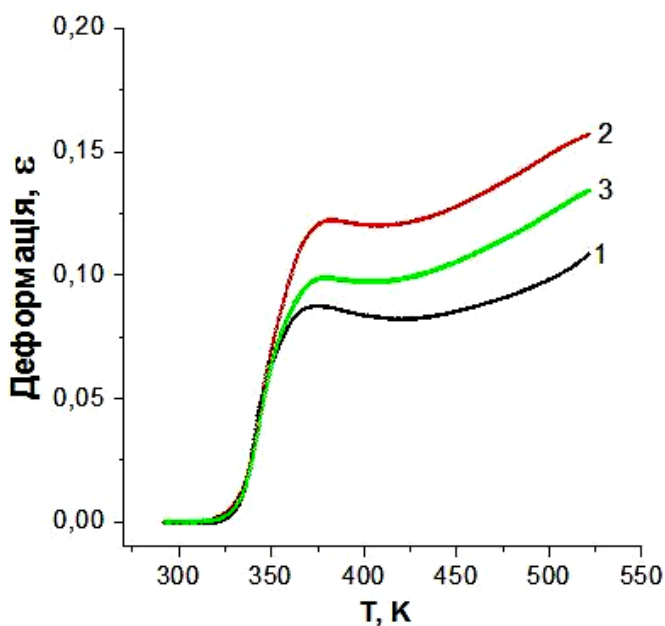


1) н.у.; 2) ПМП; 3) ПЕП.

Рис. 3.35. Термомеханічні криві ЕП – Cr₂O₃, сформованого за різних умов тверднення.

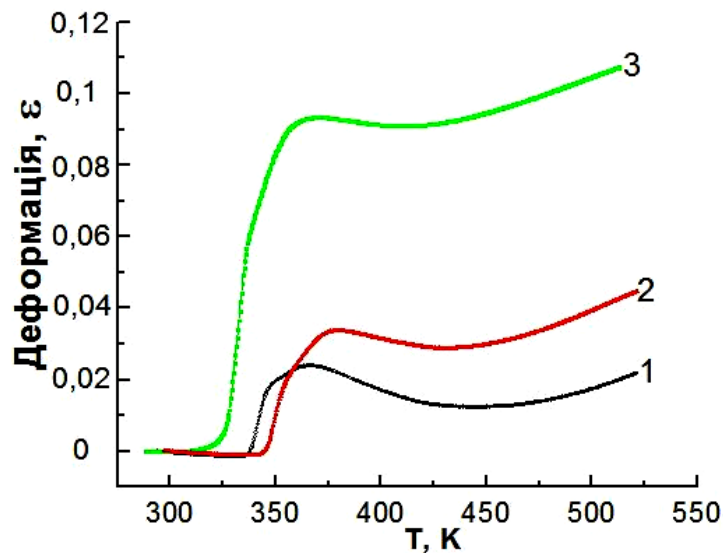
Також спостерігається збільшення коефіцієнта лінійного розширення. Цьому сприяє поява вільного об'єму, утвореного молекулами ЕП внаслідок теплових коливань, так і особливості взаємодії частинок дисперсного неорганічного наповнювача із елементами структури хімічної сітки. А також при підвищенні кінетичної рухливості полімерних ланцюгів під впливом температури виникає опір полімерної матриці навантаженню, докладеному зовні [146, 147].

Введення до складу епоксидних композитів поліаніліну призводить до зміщення температур склування і збільшення коефіцієнтів лінійного розширення незалежно від природи оксиду металу, що входить до складу. Встановлено, що при наявності 3 % об. ПАН спостерігається максимальні значення коефіцієнту лінійного розширення (3.36, 3.37).



1) н.у.; 2) ПМП; 3) ПЕП.

Рис. 3.36. Термомеханічні криві ЕП – CdO + ПАН, сформованого за різних умов тверднення.



1) н.у.; 2) ПМП; 3) ПЕП.

Рис. 3.37. Термомеханічні криві ЕП – PbO + ПАН, сформованого за різних умов тверднення.

3.6. Електропровідність епоксидних композитів

Досліджені зразки складаються з полімерної аморфної матриці, наповненої випадково розподіленими частинками (оксидами металів). Такі гетерогенні неупорядковані системи останнє десятиліття привертають увагу дослідників як матеріали для електричних та електромагнітних перетворювачів, захисту від радіочастот рамок елементів у мікроелектроніці та струмопровідних адгезивів. Тому вивчення характеристик провідності постійного (dc) або змінного (ac) струму є визначальними для подібних конденсованих неупорядкованих матеріалів. Загалом величина провідності зростає з частотою для змінного струму, оскільки його провідність є сумою всіх ефектів дисипації включно з дійсною складовою омичної провідності, обумовленою міграцією носіїв струму також внаслідок частотних коливань діелектричних часток полімерної дисперсії [148, 149]. Дійсну частину $\sigma(\omega)$ можна вирахувати з виразу [150]:

$$\sigma(\omega) = \sigma_o + A\omega^s \quad (3.7)$$

де σ_0 – провідність, що не залежить від частоти струму;

A – коефіцієнт;

ω – кутова частота, що розраховується за рівнянням $\omega = 2\pi f$;

s – показник ступеня, який часто обирають рівним 0,8.

На рис. 3.38 – 3.39 наведені залежності ac -провідності композитів, що містять CdO, PbO, Cr_2O_3 у координатах $\log \sigma$ vs. $\log \omega$.

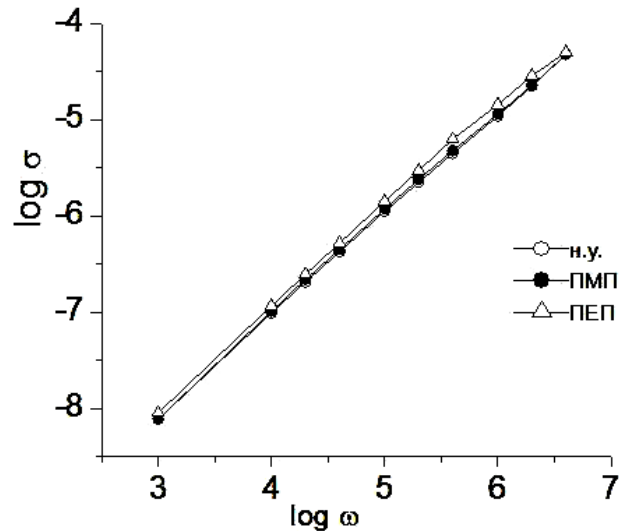


Рис. 3.38. Залежність ac -провідності композитів від частоти струму для
ЕП – CdO.

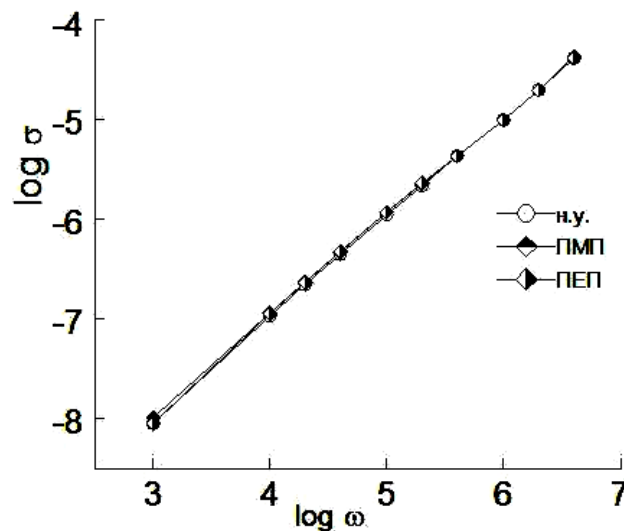


Рис. 3.39. Залежність ac -провідності композитів від частоти струму
ЕП – PbO.

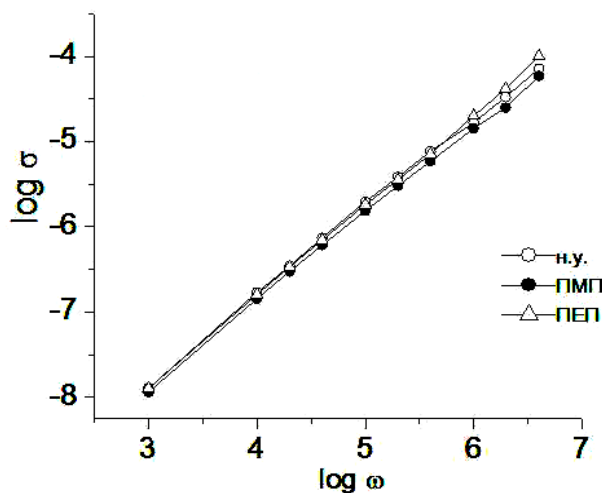
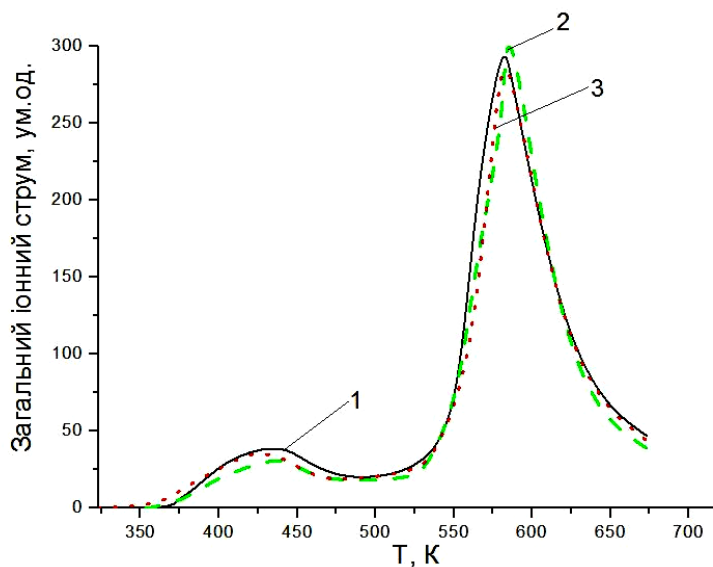


Рис. 3.40. Залежність ac -провідності композитів від частоти струму
ЕП – Cr_2O_3 .

Провідність усіх зразків описується зростаючою лінійною функцією, яка вважається характерною для стрибкового механізму провідності. На відміну від авторів [151], функція провідності не має плато dc -провідності. Наповнювач проявляє інваріантність залежності $\log ac$ -провідності від умов тверднення, незначну дисперсність провідності характерну для композитів на основі CdO і Cr_2O_3 . Це пов'язане із впливом електронної конфігурації атомів Cd та Cr , які відносяться до групи d -металів, тоді як Pb не є перехідним металом.

3.7. Особливості термодеструкції епоксидних композитів

Були проведені дослідження впливу піролізу композитів за певних температур, із метою вивчення масового розподілу іонних фрагментів (ІФ) полімерних матеріалів. При піролізі ЕП розкладається у дві стадії. У першій області від 373 К до 473 К відбувається деструкція ланцюгів отверджуючого агента ТЕТА, про що свідчить наявність в мас-спектрі при 443 К іонних фрагментів, що містять атом азоту (леткі $m/z = 43, 58, 18, 15, 17, 42, 44, 55, 58$). На цій стадії утворюються 21 летких продуктів із загальним іонним струмом (ЗІС) 39 ум. од. Від 473 К до 523 К спостерігається незначна деструкція зразків із загальним іонним струмом 20 ум. од. (рис. 3.41).

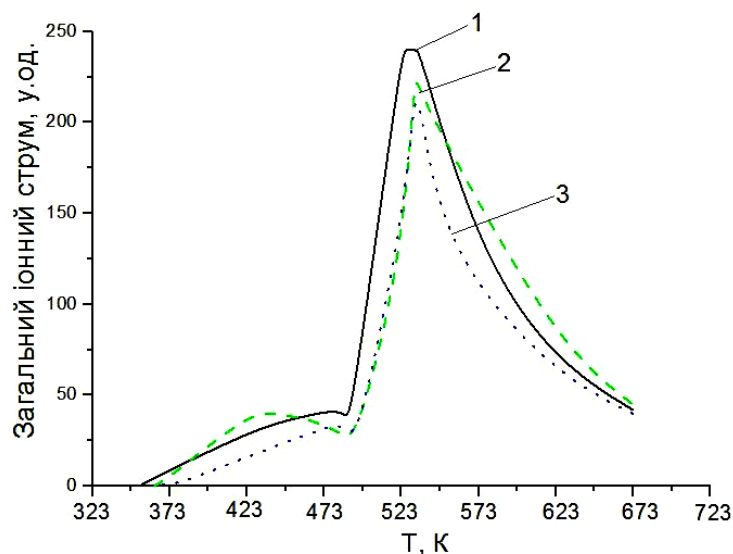


1) н.у.; 2) ПМП; 3) ПЕП.

Рис. 3.41. Залежність іонного струму летких складових для ЕП, сформованого за різних умов тверднення.

Починаючи із 548 К відбувається різке збільшення ЗІС максимум якого при 583 К становить 294 ум. од. На другій стадії при 548 К – 623 К відбувається розкладається епоксидна складова із утворенням характерних летких сполук $m/z = 18, 44, 94, 213, 42, 28, 17, 119$. При обробці ЕП в ПМП температури максимумів на кривій газовиділення не змінюються. Але на першій стадії зменшуються ЗІС, кількість летких продуктів і їх питома інтенсивність. На другій стадії, навпаки, збільшують ці показники. При впливі ПЕП перший максимум зменшується на 20 К. Кількість ІФ, що утворюються на даній стадії, ЗІС і питома інтенсивність теж знижується. Так як і для ПМП, на другій стадії спостерігається збільшення всіх параметрів термодеструкції. Причому, найбільш інтенсивні леткі продукти у мас-спектрі ЕП, так і їх послідовність не змінюється при впливі фізичних полів. Змінюється лише їх питома інтенсивність. Це свідчить про незмінність структурної організації ЕП, але змінюється міцність зв'язку між атомами і групами атомів при впливі фізичних полів. Особливо ці зміни стосуються ПМП.

На відміну від ЕП, термограма для ЕП – CdO не має чіткого максимуму виділення летких компонентів (рис. 3.42).



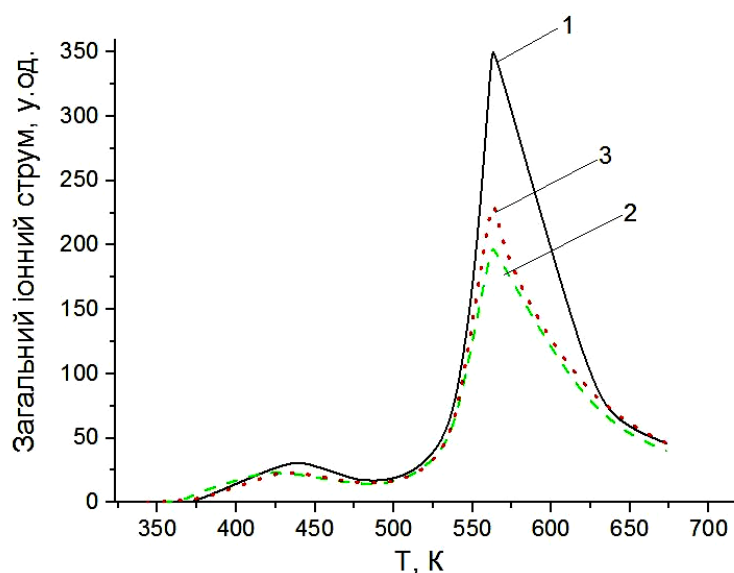
1) н.у.; 2) ПМП; 3) ПЕП.

Рис. 3.42. Залежність іонного струму летких складових для ЕП – CdO, сформованого за різних умов тверднення.

Від 373 К до 473 К крива ЗІС плавно зростає до показника 41 ум. од., залишаючись до 493 К у межах 40 ± 1 ум. од. Мас-спектр при 473 К складається із 16 піків і по складу аналогічний мас-спектру для першої стадії розкладу ЕП. При цьому питома інтенсивність летких компонентів із $m/z = 18, 17$ і 44 зростає у 1,5 – 2,7 рази, а продуктів із $m/z = 43, 58$ і 15 зменшується у 1,7 рази. Починаючи із 493 К спостерігається швидкий ріст ЗІС, і максимальне виділення летких компонентів відбувається при 533 К. Тобто температура деструкції епоксидної складової композиту ЕП – CdO на 50 К нижче, чим у ЕП. При цьому відбувається зниження загальної кількості реєстрованих у мас-спектрі газоподібних продуктів до 87 од. і на 18 % показника ЗІС. У той же час питома інтенсивність індивідуальних ІФ із $m/z = 18, 94, 134, 119, 17$ зростає. Такі результати свідчать про значні зміни в структурі композиту ЕП – CdO. При впливі ПМП температура максимального виділення летких продуктів на першій стадії зменшується на 35 К. Хоча при температурі максимального виділення

летких продуктів їх питома інтенсивність у мас-спектрах при ПМП нижча, ніж при н.у., але при температурі 423 К всі показники вищі $J = 39$ у. од., $n = 19$ од. проти $J = 29$ у. од., $n = 16$ од. Такі результати свідчать про послаблення зв'язків у полімерному композиті, особливо у ланцюгах зшиваючого агента. Для другої стадії розкладання композиту ЕП – CdO, сформованого при ПМП, температура максимуму не змінюється, але всі показники термодеструкції зменшуються. Після впливу ПЕП температури максимумів не змінюються, але ЗІС зменшується на 22 % для першої стадії, і на 12 % для другої.

Максимальне виділення летких компонентів як на першій так і на другій стадії деструкції композиту ЕП – PbO спостерігається на 20 К раніше ніж для ЕП (рис. 3.43).



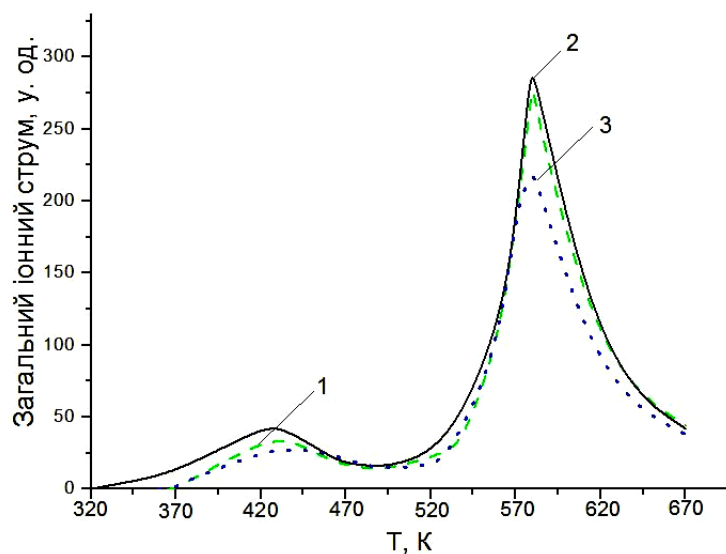
1) н.у.; 2) ПМП; 3) ПЕП.

Рис. 3.43. Залежність іонного струму летких складових для ЕП – PbO, сформованих за різних умов тверднення.

Для цього композиту ЗІС, кількість утворених газоподібних компонентів і їх питома інтенсивність на першій стадії термодеструкції нижча, а на другій навпаки вища ніж для ЕП. Це свідчить про менш міцні зв'язки у полімерній матриці композиту при введенні PbO, у порівнянні із ЕП. Після впливу

фізичних полів на даний композит температури максимумів виділення летких продуктів не змунюються, але ЗІС і кількість ІФ зменшується, особливо при розкладанні епоксидної матриці. Особливо це виражено при впливі ПМП. Тобто, кількість ІФ зменшується на 15 од., ЗІС – на 43,7 %.

Для ЕП – Cr_2O_3 максимум виділення летких компонентів при розкладанні зшиваючого агенту зменшується на 20 К, але температура максимуму термодеструкції епоксидної складової не змінюється (рис. 4.33).

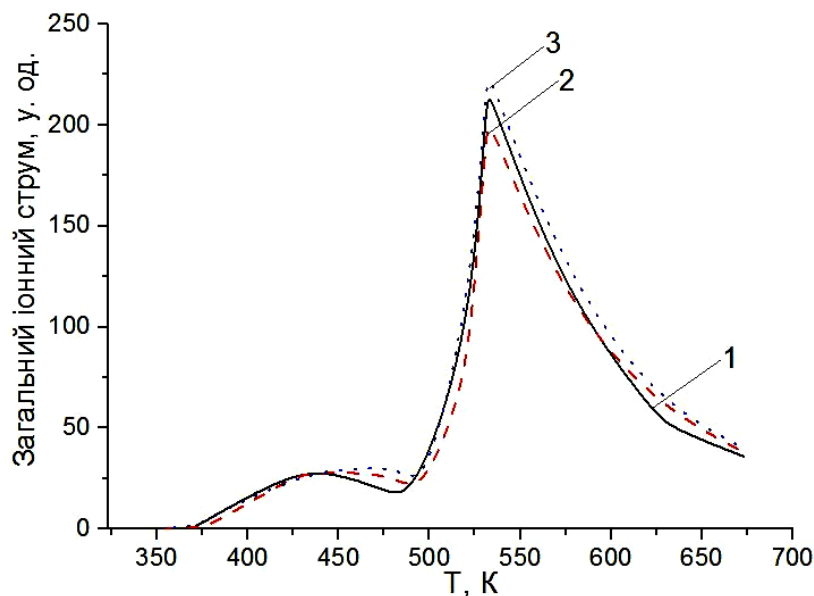


1) н.у.; 2) ПМП; 3) ПЕП.

Рис. 3.44. Залежність іонного струму летких складових для ЕП – Cr_2O_3 , сформованих за різних умов тверднення.

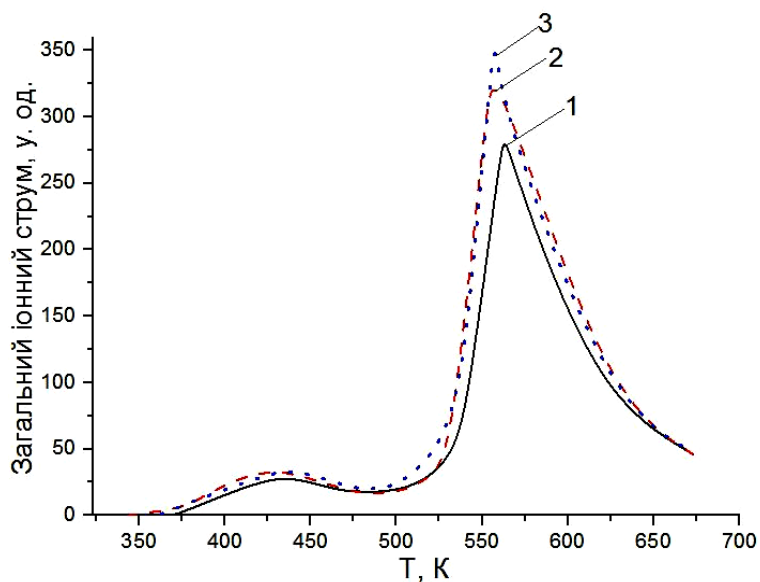
Показник ЗІС у максимальних точках термограм композиту ЕП – Cr_2O_3 незначно зменшується в порівнянні ЕП. При цьому величина піків перших чотирьох найбільш інтенсивних ІФ при 583 К вища, ніж для ЕП. Вплив фізичних полів на ЕП – Cr_2O_3 також незначно впливає на температури максимумів термодеструкції. Але після ПМП всі показники збільшуються на першій стадії, а для ПЕП, навпаки, призводить до зниження. Тобто, ЗІС зменшується на 25 % для обох стадій, питома інтенсивність ІФ – 20 % (перша стадія), і на 10 % (друга стадія).

На рис. 3.45 – 3.47 наведено залежність іонного струму летких складових для епоксидних композитів наповнених оксидами металів і поліанілом, сформованих за різних умов тверднення.



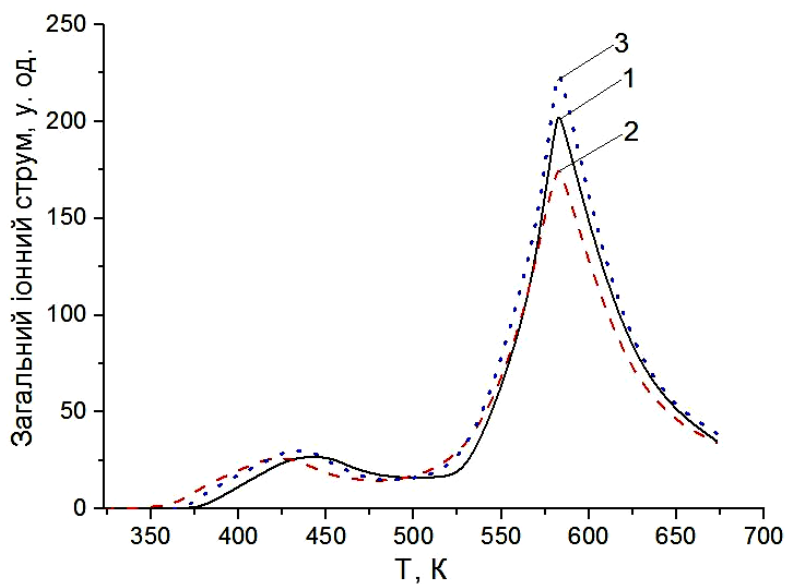
1) н.у.; 2) ПМП; 3) ПЕП.

Рис. 3.45. Залежність іонного струму летких складових для ЕП – CdO + Пан, сформованих за різних умов тверднення.



1) н.у.; 2) ПМП; 3) ПЕП.

Рис. 3.46. Залежність іонного струму летких складових для ЕП – PbO + Пан, сформованих за різних умов тверднення.



1) н.у.; 2) ПМП; 3) ПЕП.

Рис. 3.47. Залежність іонного струму летких складових для ЕП – Cr_2O_3 + Пан, сформованих за різних умов тверднення.

Введення до складу композиту ЕП – CdO наповнювача Пан призводить до значного зниження (на 50 %) температури максимального виділення летких компонентів на першій стадії. Після впливу ПМП на композит ЕП – CdO + Пан температури максимумів розкладання як для першої так і для другої стадії не змінюються, але ЗІС, кількість ІФ і питома інтенсивність зменшується. Проте, під впливом ПЕП температури максимумів розкладання для першої стадії збільшуються на 50 К. Для композитів ЕП – PbO + Пан, сформованих після обробки ПМП і ПЕП, навпаки спостерігається збільшення всіх показників термодеструкції. Тобто, міцність звязків у даних композитах слабшає. Але після впливу ПМП показник ЗІС незначно збільшується: на першій стадії на 8,3 %, а на другій – на 13,8 %. У той час кількість ІФ знижується на 5 од. і 15 од відповідно на 1 і 2-ій стадіях розкладення. Причому питома інтенсивність ІФ практично не змінюється. Вплив ПЕП призводить до збільшення ЗІС на всіх стадіях термодеструкції, але питома інтенсивність не змінюється.

Температури максимумів термодеструкції для ЕП – Cr_2O_3 + ПАн після обробки фізичними полями не змінюються (рис. 3.47, табл. 4.3).

Таблиця 3.5 – Температура розпаду (T), загальний іонний струм (J) і кількість іонних фрагментів (n) при піролізу досліджених зразків при різних методах обробки в екстремальних точках термограм

Об'єкт дослідження	T, K			$J, \text{у. од.}$			$n, \text{од.}$		
	н.у.	ПМП	ПЕП	н.у.	ПМП	ПЕП	н.у.	ПМП	ПЕП
ЕП	443	443	443	39	31	30	21	18	17
	583	583	583	294	300	296	101	126	111
ЕП – Cr_2O_3	473	438	473	41	41	32	16	*	16
	533	533	533	240	221	211	87	78	88
ЕП – Cr_2O_3 + ПАн	423	423	473	28	25	30	17	15	18
	533	533	533	213	199	222	87	85	93
ЕП – PbO	423	423	423	27	23	23	16	16	15
	563	563	563	350	197	230	105	90	99
ЕП– PbO +ПАн	423	423	423	28	32	30	16	18	17
	563	563	563	280	320	352	98	103	103
ЕП – Cr_2O_3	423	423	423	34	43	25	16	22	16
	583	583	583	284	286	217	105	110	102
ЕП– Cr_2O_3 +ПАн	423	423	423	24	26	28	17	12	16
	583	583	583	203	175	224	101	86	106

3.8. Термогравіметричні властивості епоксидних композитів

Як приклад кривих ТГА-ДТГ для досліджених епоксидних композитів наведено лише для зразків композитів ЕП – CdO , сформованих при різних умовах тверднення (рис. 3.48 – 3.50). Головною особливістю даних кривих є те, що вони свідчать про складний тристадійний процес перебігу термодеструкції композитів.

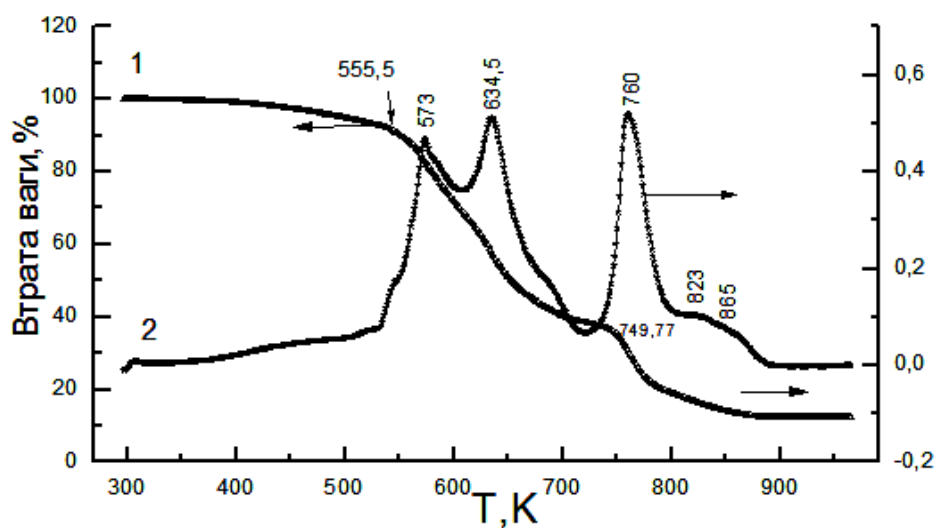


Рис. 3.48. Криві ТГА (1) і ДТГ (2) для композиту ЕП – CdO, сформованого за нормальних умов.

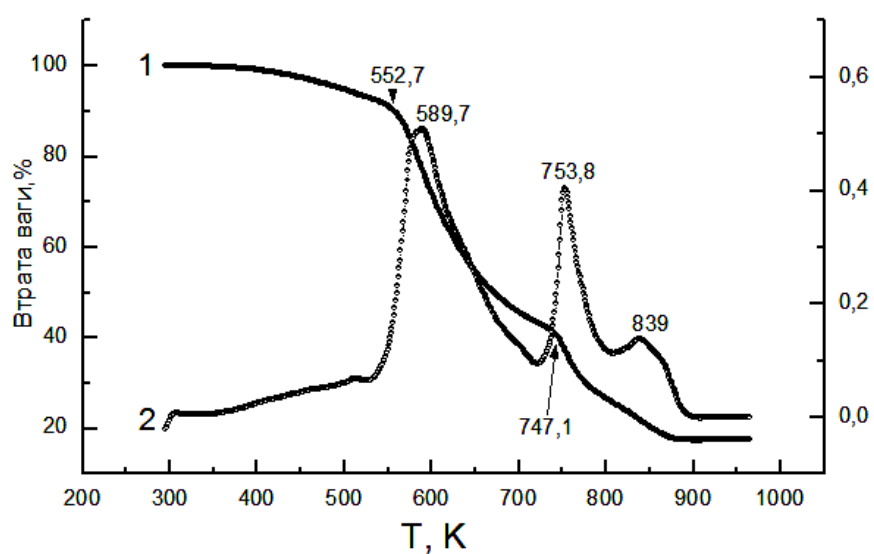


Рис. 3.49. Криві ТГА (1) і ДТГ (2) для ЕП – CdO, сформованого під впливом постійного магнітного поля.

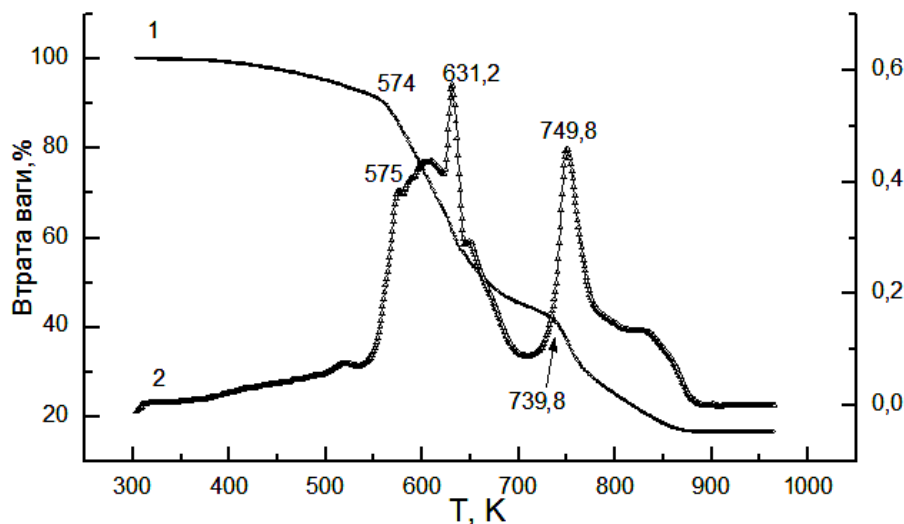


Рис. 3.50. Криві ТГА (1) і ДТГ (2) для композита ЕП – CdO, сформованого під впливом постійного електричного поля.

Про існування частини хімічної сітки ЕП, яка видокремилася в процесі мікрофазового розділення, свідчить максимум з $T = 760$ К. Природу прояву дифузного максимуму в області температур $820 - 865$ К пов'язано з термодеструкцією епоксидної матриці, що сформувалась на частинках дисперсного наповнювача внаслідок особливостей приготування композитів. Особливості механізмів впливу ПМП або ПЕП на формування структури композитів добре узгоджуються з виглядом термограм ТГА–ДТГ. Взаємодія зовнішнього магнітного поля тільки з дипольними молекулами зразка ЕП – CdO зумовлює часткові зміни його структури, що підтверджується певними змінами як форми максимумів термодеструкції. Багаторівнева сутність поляризаційних ефектів зовнішнього ПЕП на зміну властивостей сполук, у тому числі і високомолекулярних, добре відома.

У роботі [47] також було показано, що ПЕП має більш глобальний вплив на структуру та властивості зразків будови ЕП – MeO. Цей висновок повністю узгоджується із змінами процесу термодеструкції зразка ЕП – CdO, сформованого при дії електричного поля, і стосується всіх стадій.

Процес термодеструкції композиту ЕП – CdO + ПАН є двостадійним з максимумами при 566 К та 774 К (рис. 3.51 – 3.53).

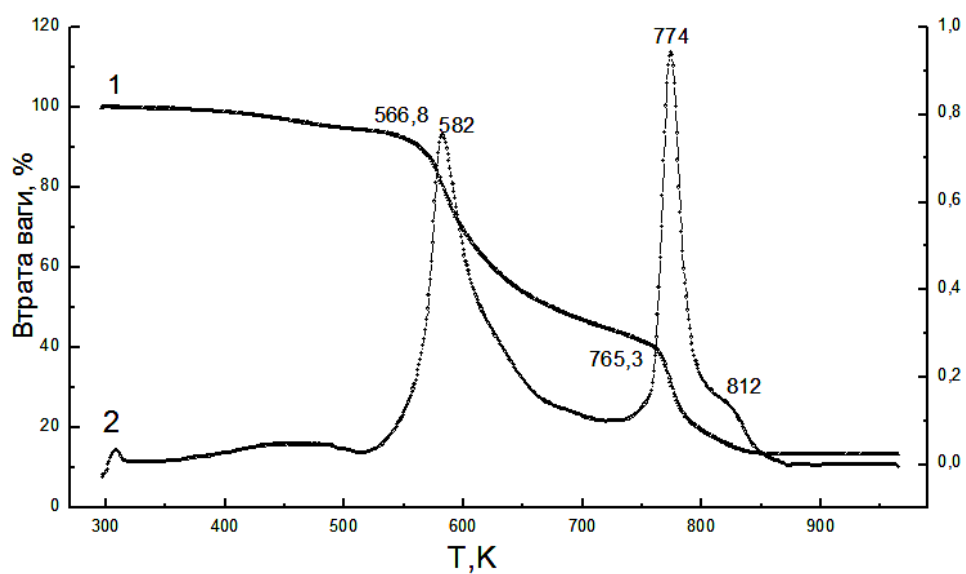


Рис. 3.51. Криві ТГА (1) та ДТГ (2) для полімерного композиту ЕП – CdO + ПАН.

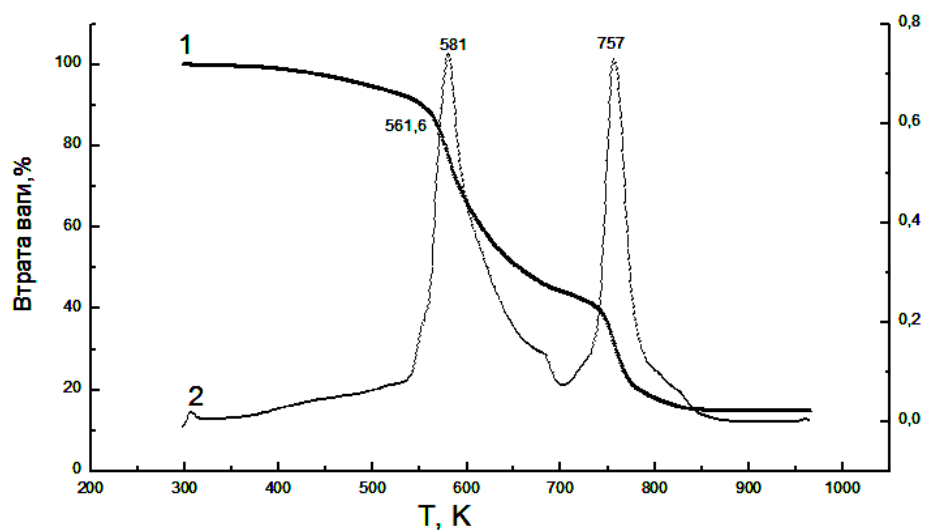


Рис. 3.52. Криві ТГА (1) та ДТГ (2) композиту ЕП – 3% (CdO + ПАН, сформованого під дією постійного електричного поля.

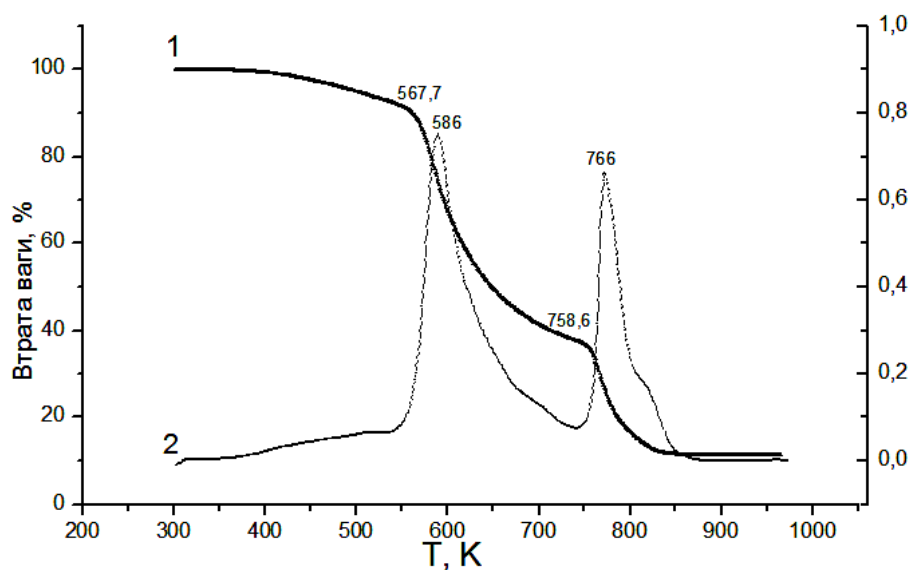


Рис. 3.53. Криві ТГА (1) та ДТГ (2) композита ЕП – CdO + ПАН, сформованого під дією постійного магнітного поля.

З форми максимумів та їх температурних положень не можна зробити висновок про основний вплив певного з зовнішніх ПМП чи ПЕП на термостійкість композиту. Зміни в процесі термодеструкції, температурних і енергетичних характеристиках полімерної матриці зумовлені наповнювачем ПАН [152 – 156].

Поліанілін, введений до складу композита ЕП – CdO, під впливом зростаючої щільності хімічної сітки композита витісняється у міжфазні шари органо-неорганічної суміші. Розрахунки параметру розчинності з метою оцінки сумісності ДГЕДФП і аніліну показують їх високу спорідненість. Проте на цьому етапі дослідження вказаних композитів ще складно ідентифікувати, який з максимумів відображає термодеструкцію епоксидної матриці в блоці, а який характеризує її руйнацію в перехідних шарах на межі фаз ЕП $\leftrightarrow$ CdO. Оскільки взаємодії двох полярних сполук за умов просторового обмеження хімічної сітки не достатні для формування комплексів з донорно-акцепторних молекул ЕП і ліганду, яким є сполука Cd^+O^- . Це підтверджують і дані роботи, у якій гібридну сітку на основі ДГЕДФП на кривій ДТГ характеризує тільки один максимум з $T = 663 \text{ K}$ [157]. Необхідно також звернути увагу, що результати, наведені на

рис. 4.37 та 4.42, дають змогу зробити висновки про вплив складу та умов тверднення на термостабільність композитів в інтервалі температур 200 – 500 К, що безумовно пов'язане зі змінами в їх структурі. Аналіз результатів ТГА та ДТГ на термостабільність полімерних матеріалів, тобто температури, за якої полімерний матеріал втрачає до 5% маси, вказує на існування кореляційних зв'язків між складом, природою полів, структурою і властивостями композитів.

3.9. Вплив постійних магнітного або електричного полів на густину епоксидних композитів

У табл. 3.6 наведено значення густин епоксидних композитів, сформованих при дії постійного магнітного і електричного полів.

Таблиця 3.6 – Значення густин епоксидних композитів, сформованих при дії постійних фізичних полів

Зразок	$\rho \cdot 10^{-3}, \text{кг/м}^3$		
	н.у.	ПМП	ПЕП
ЕП	$1,162 \pm 0,001$	$1,164 \pm 0,001$	$1,167 \pm 0,001$
ЕП – CdO	1,3502	1,3539	1,3635
ЕП – CdO + ПАн	1,3241	1,3299	1,3412
ЕП – PbO	1,3708	1,3752	1,3807
ЕП – PbO + ПАн	1,3500	1,3590	1,3600
ЕП– Cr ₂ O ₃	1,2501	1,2523	1,2643
ЕП– Cr ₂ O ₃ + ПАн	1,3007	1,3051	1,3121

Зразки, сформовані при дії постійних фізичних полів, мають більші значення густини. Тобто, у наслідок спрямованої дії полів спостерігається орієнтувальний ефект, що спричиняє впорядкування структури і ущільнення

макромолекул і наповнювача в епоксидних композитах. Слід відмітити, що ПЕП зумовлює більше збільшення густини, на відміну від ПМП. Тобто, механізми дії фізичних полів є різними. У зразках, до складу яких входить ПАн, значення густини є меншими, незалежно від умов формування. Це пов'язано із зростанням вільного об'єму композитів внаслідок розширення міжмолекулярних зв'язків між складовими компонентами.

3.10. Визначення золь-гель фракції

Було проведено визначення вмісту золь-фракції у зразках епоксидного полімеру та його композитів з оксидами металів, сформованих при різних умовах тверднення. Вміст золь-фракції (Z_i , %) розраховували за формулою:

$$Z_i = \frac{m_1 - m_2}{m} \quad (3.8)$$

де, m_1 – маса патрона з наважкою до екстракції; m_2 – маса патрона з наважкою після екстракції протягом n годин; m – наважка вихідного зразка.

Результати обчислень наведено у табл. 3.7.

Таблиця 3.7 – Значення золь-гель фракції для епоксидних композитів

Зразок	Вміст золь-фракції Z_1 , %		
	н.у.	ПМП	ПЕП
ЕП	0,035112	0,261188	0,70277
ЕП – CdO	1,834587	1,648155	1,775473
ЕП – CdO + ПАн	0,66094	0,689589	0,864433
ЕП – PbO	0,636819	0,953182	0,814234
ЕП – PbO + ПАн	0,891297	1,910828	2,028826
ЕП – Cr ₂ O ₃	1,23484	1,201248	1,168959
ЕП – Cr ₂ O ₃ + ПАн	1,420094	1,031637	1,01619

Ці результати засвідчують, що загалом гель фракція ЕП і композитів зберігається сталою в межах 99,2 – 97,98 % тоді, як гель фракція ненаповненої поліепоксидної матриці становить 99,97 – 99,3 %. Ці результати дозволяють стверджувати, що наповнення ЕП оксидами металів, поверхня яких змочена епоксидною смолою, не заважає перебігу реакції поліприсєднання та утворення тривимірної хімічної зшивки, як у вихідному поліепоксиді, так і його композитах з оксидами металів різної природи.

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 3

1. Вперше досліджено зміни структури, теплофізичні, термомеханічні і діелектричні властивості композитів наповнених оксидами металів і поліаніліном, що сформовані під дією зовнішніх постійних фізичних полів.
2. Вперше встановлено, що вплив постійного магнітного поля викликає зміщення і орієнтування макромолекул вздовж градієнта поля. У результаті утворюються зшиті анізотропні структури, що витягнуті перпендикулярно напрямку силових ліній ПМП. Для ПЕП також характерно орієнтаційні процеси, в результаті яких спостерігається орієнтація дипольних молекул за напрямком дії поля. Це спричиняє впорядкування структури і ущільнення макромолекул і наповнювача в епоксидних композитах.
3. Вперше встановлено, що введення наповнювачів сприяє зростанню динамічного модуля пружності. Дія постійних фізичних полів сприяє зменшенню динамічного модуля пружності, внаслідок впорядкування структури і ущільнення макромолекул і наповнювача в епоксидних композитах.
4. Вперше встановлено, що застосування зовнішніх фізичних полів дозволяє змінювати відносну деформацію досліджуваних наповнених епоксидних композиційних матеріалів від 5 % до 15 %.

РОЗДІЛ 4

МАТЕМАТИЧНЕ (КОМП'ЮТЕРНЕ) МОДЕЛЮВАННЯ МАГНІТНОГО АБО ЕЛЕКТРИЧНОГО ПОСТІЙНИХ ПОЛІВ

4.1. Механізми дії зовнішніх постійних фізичних полів на епоксидні композити

За результатами проведених досліджень встановлено зміни структури і фізико-механічних властивостей епоксидних композитів, що були сформовані під впливом зовнішніх постійних фізичних полів. Але механізми дії магнітного і електричного постійних полів на такі композити є не достатньо дослідженими.

Відомо, що процес структуроутворення залежить від напрямку дії постійного фізичного поля. Усі фізико-механічні властивості проявлятимуться сильніше за напрямком дії фізичного поля. Оскільки в процесі структуроутворення має місце утворення сітки хімічних і фізичних зв'язків, то ймовірність більшого впливу фізичного поля є на менш енергетичні міжмолекулярні зв'язки, які домінують при утворенні фізичної сітки. Також при збільшенні напруженості фізичного поля прояв всіх характеристик буде збільшуватися.

У випадку дії фізичних постійних полів при зшиванні епоксидної сітки ненаповненого епоксидного полімеру зазнають зміни всі властивості (рис. 4.1.).



Рис. 4.1. Схема впливу зовнішнього постійного магнітного поля.

Хаотично розташовані сегменти ланцюгів макромолекул локально переорієнтовуються у просторі у напрямку дії фізичного постійного поля. Спостерігається більш щільне упакування макромолекул всередині ненаповненого епоксидного полімеру. Тому, більший прояв такого переорієнтування сегментів пропорційно залежить від збільшення напруженості фізичного поля. Цей механізм характерний як для постійного магнітного поля, так і для електричного [158].

Обрані оксиди металів є парамагнетиками і діамагнетиками. Всі ці наповнювачі при внесенні до зовнішнього магнітного постійного поля намагнічуються. При цьому магнітне поле всередині наповнювача змінюється, змушує певним чином орієнтуватися в зовнішньому постійному полі. Але дія ПМП на діамагнетиків і парамагнетиків є різною. Намагнічування діамагнетика відбувається проти дії постійного магнітного поля. Це явище пояснюється наступним чином. Рух кожного електрону в атомі характеризується орбітальним механічним і магнітним моментами. Електрон має і спіновий момент, що протилежний власному магнітному моменту електрона. Ця величина є вдвічі більшою, ніж для орбітального руху. Для кожного електрону орбітальний і спіновий моменти складаються. У діамагнітному атомі магнітні елементи всіх електронів взаємно компенсуються. У постійному магнітному полі на магнітний елемент електрона діє момент сил, але він пов'язаний із механічним. Тому замість повору орбіти буде спостерігатися Ларморівська прецесія навколо напрямку силових ліній зовнішнього постійного поля. Ларморівська прецесія призводить до додаткового магнітного моменту, який завжди спрямований проти дії зовнішнього постійного магнітного поля і йому пропорційний. Додаткові магнітні моменти також будуть поєднуватися. У результаті цього діамагнетик виявляється намагнічений проти дії зовнішнього постійного магнітного поля.

Парамагнетик ж будуть намагнічуватися за напрямком дії зовнішнього постійного магнітного поля. На відміну від діамагнетиків, атоми таких

наповнювачів володіють магнітними моментами, що змушують орієнтуватися у певному порядку. Діамагнітні моменти, що виникають, є досить малими і пригнічуються результуючим парамагнітним моментом [159 – 161].

Дія зовнішнього постійного електричного поля також буде викликати певне орієнтування у просторі частинок наповнювача. Атоми складаються із позитивно заряджених ядер і негативно заряджених електронів, які утворюють електронні оболонки навколо ядер. Тому при переміщенні в дане фізичне постійне поле будь-які електрично нейтральні тіла будуть зазнавати певної дії із боку ПЕП. Якщо помістити частинку наповнювача до ПЕП, вона зазнаватиме незначного притягання як до позитивно, так і до негативно заряджених тіл. Тобто явище зміщення зв'язаних електричних зарядів усередині атомів, молекул або всередині кристалів під дією ПЕП називається поляризацією. Тобто у зовнішньому постійному електричному полі сила, що діє на негативно заряджену оболонку, протилежно направлена до сили, що діє на позитивне ядро. Під дією цих сил електронна оболонка трохи зміщується відносно ядра й деформується. Атом у цілому залишається нейтральним, але центри позитивного ц негативно заряду в ньому вже не збігаються. Тому такий атом можна розглядати як систему з двох рівних за модулем точкових зарядів протилежного знаку, що називається диполем. Під час розміщення частинок наповнювача між металевими пластинками із зарядами протилежного знака всі диполі в діелектрику під дією зовнішнього постійного електричного поля обернені позитивними зарядами до негативної пластинки та негативними зарядами до позитивно зарядженої пластинки [162].

На відміну від різних механізмів впливу зовнішніх постійних фізичних полів на діамагнетиків і парамагнетиків, при внесені певної кількості цих наповнювачів до ПМП відбувається їх переорієнтування у просторі. На рис 4.2 показано різні часові етапи перебування таких наповнювачів в області дії зовнішнього постійного магнітного поля.

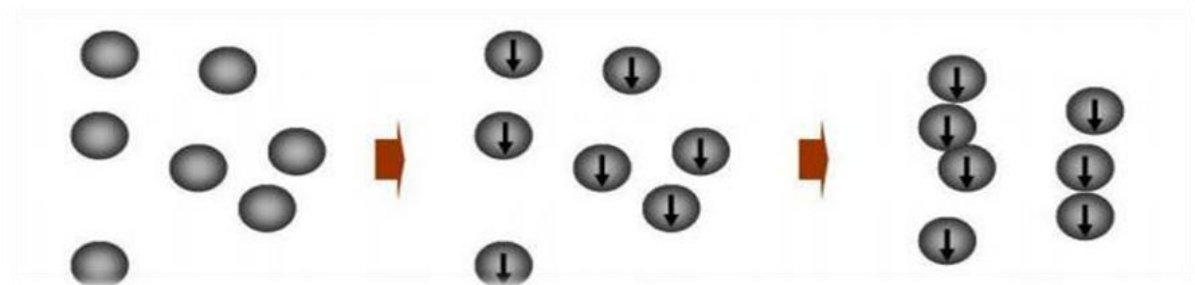


Рис. 4.2. Схема орієнтації наповнювача у просторі, під дією зовнішнього постійного фізичного поля.

Таке переорієнтування хоч і буде однакоим для парамагнетиків і діамагнетиків, але ймовірно дія зовнішнього постійного магнітного поля буде різною.

Таким чином, саме такі орієнтаційні процеси будуть відбуватися при формуванні наповненого епоксидного композиту під дією зовнішнього постійного магнітного, електричного полів. Але слід зазначити, ці процеси будуть залежити від ряду факторів: форми і розмірів частинок наповнювачів, напруженості зовнішнього постійного фізичного поля, в'язкості середовища та ін [163, 164].

4.2. Розробка математичної (комп'ютерної) моделі постійного магнітного поля із використанням програмного забезпечення ELCUT

Розробку математичної (комп'ютерної) моделі і розрахунок магнітного постійного поля застосовують при проектуванні і дослідженні різноманітних пристроїв, таких як соленоїди, електричні машини, магнітні екрани, постійні магніти і інше. Зазвичай при розрахунках магнітного постійного поля важливими є такі величини, як магнітна індукція, напруженість магнітного поля, магнітні моменти, індуктивність. Розрахунок складався із кількох етапів:

- 1) вибір задачі, що потрібно обрахувати;
- 2) введення параметрів задачі;
- 3) побудова геометричної моделі, що відповідає реальному об'єкту;

- 4) введення даних про матеріали, навантаження та вибір граничних умов;
- 5) вирішення задачі;
- 6) аналіз отриманих результатів і обрахування інтегральних величин.

Для створення моделі дії постійного магнітного поля було побудована і математично розрахована модель електромагніту за методом скінчених елементів. Пакет ELCUT можна застосовувати для вирішення лінійних і нелінійних задач магнітостатики в плоскій і осесиметричній задачі (рис. 4.3).

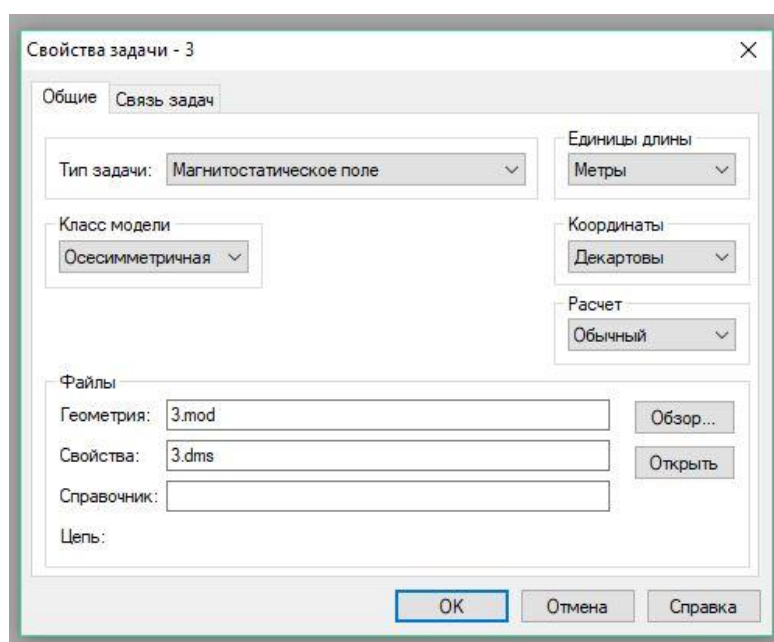


Рис. 4.3. Приклад вибору задачі для вирішення

Для цього використовується формулювання завдання щодо векторного магнітного потенціалу. Задачі магнітостатики можуть бути вирішені в лінійної і нелінійної постановках. Джерелом поля можуть служити зосереджені і розподілені струми і струмові шари, постійні магніти, а також зовнішні магнітні поля.

Далі була побудована геометрична модель електромагніту, який використовувався у експерименті. Ця модель повністю відповідала реальним параметрам об'єкта. Побудова двовимірної сітки за методом скінчених елементів починається після опису геометрії області або її частини (рис. 4.4).

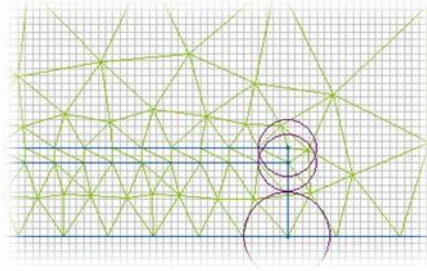


Рис. 4.4. Приклад геометричної моделі електромагніту

Густота сітки безпосередньо впливає на точність результатів обрахунків в тих чи інших частинах розрахункової області. Тому це значення було в межах від 200 до 10000 одиниць.

При вирішенні даного завдання використовували рівняння Пуассона для векторного магнітного потенціалу A ($B = \text{rot } A$, де B – вектор магнітної індукції). Вектор індукції B завжди лежить в площині моделі (xz або yz), а вектор густини стороннього струму j і векторний потенціал A перпендикулярні до неї. Іншими словами електричний струм, що створює магнітне поле, спрямований перпендикулярно площині креслення, або рухомі заряди, що створюють постійне магнітне поле, переміщуються перпендикулярно площині креслення. Відмінні від нуля тільки компоненти j_θ і A_θ для осесиметричних задач. Для даного випадку рівняння має вигляд:

$$\frac{d}{dr} \left(\frac{1}{r\mu_z} \frac{dA}{dr} \right) + \frac{d}{dz} \left(\frac{1}{\mu_r} \frac{dA}{dz} \right) = -j + \left(\frac{dH_{cr}}{dz} - \frac{dH_{cz}}{dr} \right), \quad (4.1)$$

де, μ_x , μ_y (μ_z і μ_r) – компоненти тензора магнітної проникності, складові коерцитивної сили H_{cx} і H_{cy} (H_{cz} і H_{cr}), а також густина струму j – постійні величини в межах кожного із блоків моделі).

Джерело поля задається в конкретній точці площині xz (yz), і описує струм, що проходить через цю точку в напрямку третьої осі. В осесиметричному випадку точкове джерело представляє струм у тонкому кільцевому провіднику навколо осі симетрії. Струм, заданий на ребрі відповідає поверхневому струму в тривимірному світі. Задача густини струму в

струмовому шарі еквівалентно неоднорідній граничній умові Неймана і здійснюється із його допомогою.

При побудові моделі на внутрішніх і зовнішніх межах області було обрано умову Діріхле як граничну умову. Вона задає на частини межі наперед відомий векторний магнітний потенціал A_0 в вершині або на ребрі моделі. Це гранична умова визначає поведінку нормальної складової індукції на межі. Ця умова часто використовується для завдання нульового значення, наприклад на осі симетрії завдання або для вказівки повного загасання поля на віддаленій від джерел межі. Крім того, ELCUT дозволяє задати умову Діріхле як лінійну функцію координат для осесиметричних задач у вигляді:

$$rA_0 = a + b z r + \frac{c r^2}{2}. \quad (4.2)$$

Константи a , b і c постійні в межах сторони, але можуть змінюватися від однієї частини межі до іншої. Такий підхід дозволяє моделювати однорідне зовнішнє поле шляхом завдання ненульового значення нормальної компоненти індукції на прямолінійних ділянках межі. Підбором значень константи на різних сторонах всі умови Діріхле повинні бути узгоджені так, щоб функція A_0 була неперервна у точках дотику меж.

При аналізі результатів розрахунку постійного магнітного поля ELCUT дозволяє оперувати із такими локальними і інтегральними фізичними величинами:

- векторним магнітним потенціалом A (функція потоку rA в осесиметричному випадку);
- вектором магнітної індукції $B = \text{rot } A$:

$$B_z = \frac{1}{r} \frac{d(rA)}{dz}, B_r = -\frac{dA}{dz}; \quad (4.3)$$

- вектором напруженості магнітного поля $H = \mu^{-1} B$, де μ – тензор магнітної проникності;
- Загальною магнітостатичною силою:

$$F = \frac{1}{2} \oint (H(n \cdot B) + B(n \cdot B) - n(B \cdot H)) ds, \quad (4.4)$$

де, інтегрування ведеться по поверхні, що оточує заданий об'єм, а n – одиничний вектор зовнішньої нормалі до поверхні;

- Енергія постійного магнітного поля:

$$W = \int \left(\int_0^B H(B') dB' \right) dV. \quad (4.5)$$

У результаті обчислень електромагніту було отримано модель дії постійного магнітного поля. На рис. 4.5 показано отриману зміну векторів напруженості постійного магнітного поля в будь-якому заданому напрямку.

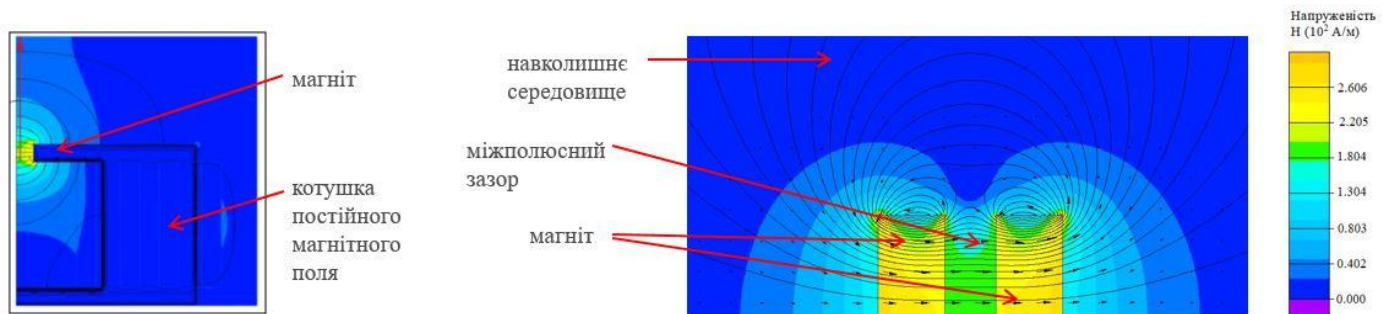


Рис. 4.5. Картина зміни векторів напруженості постійного магнітного поля.

Отримане магнітне поле є однорідним і максимальні значення напруженості будуть у міжполюсному зазорі. Із збільшенням відстані від поверхні магнітної системи напруженість магнітного поля (магнітна індукція) зменшується по експоненті.

Для даного дослідження картина дії постійного магнітного струму є найважливішою величиною. Знаючи отримані напруженості у міжполюсному зазорі можна вибрати оптимальні параметри електромагніту та спрогнозувати не тільки структуру але і властивості епоксидних композитів до виконання експерименту. Хоча програмне забезпечення ELCUT дає змогу розрахувати зміну магнітної індукції, магнітних моментів, індуктивності у просторі та ін.

4.3. Розробка математичної (комп'ютерної) моделі постійного електричного поля із використанням програмного забезпечення ELCUT

Аналіз постійного електричного поля необхідний для спеціального приладобудування і при проектуванні високовольтного обладнання (розрядників, вимикачів, елементів ліній електропередачі та ін.), ізоляційних конструкцій, кабелів, конденсаторів, а також при дослідженні структури ТЕМ-хвиль. Програмне забезпечення ELCUT дозволяє розрахувати розподілення електричного потенціалу і струму в системах провідників.

Для побудови дії постійного електричного поля було створена математична модель циліндричного конденсатора. Розрахунок складався із кількох етапів і подібний до моделювання постійного магнітного поля:

- 1) вибір задачі, що потрібно обрахувати;
- 2) введення параметрів задачі;
- 3) побудова геометричної моделі, що відповідає реальному об'єкту;
- 4) введення даних про матеріали, навантаження та вибір граничних умов;
- 5) вирішення задачі;
- 6) аналіз отриманих результатів і обрахування інтегральних величин.

Ці завдання описують рівнянням Пуассона для скалярного електричного потенціалу U (передбачається, що вектор густини струму лежить в площині моделі). Для осесиметричних завдань рівняння Пуассона має вигляд:

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(\varepsilon_r r \frac{\partial U}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\varepsilon_z \frac{\partial U}{\partial z} \right) = -\rho, \quad (4.6)$$

де ε_z , ε_r – компоненти тензора електричної проникності; ρ – густина заряду.

Вектор густини струму j визначається за формулою

$$j = -\gamma \cdot \text{grad } U, \quad (4.7)$$

де, γ – тензор електропровідності.

У задачах протікання струму під джерелом поля розуміються сторонній струм, що заданий на межі провідника. У рамках комплексу ELCUT джерела

поля можуть бути задані уздовж ребер і в окремих вершинах моделі. Густина струму, що задана в точці площині xu , відповідає підведення струму у вигляді тонкого провідника, перпендикулярного площині моделі. Його описують лінійною густиною струму. В осесиметричному випадку джерело, що задане в вершині, описує підведення струму у вигляді тонкого кільця з віссю, що збігається з віссю симетрії завдання. Тобто джерело описується величиною струму. Для кільцевого підведення струму повне значення струму пов'язано з його лінійною густиною співвідношенням $I = 2\pi r\sigma$.

У завданнях електричного поля постійних струмів на зовнішніх і внутрішніх ребрах моделі як гранична умова була обрана умова Діріхле. Вона задає певне значення електричного потенціалу U_0 на ребрах або в вершинах моделі. Значення U_0 на ребрі може бути задане у вигляді лінійної функції від координат. Параметри заданої лінійної функції можуть варіюватися від ребра до ребра, але повинні бути підібрані так, щоб уникнути розривів функції U_0 в точках дотику меж.

Умова Діріхле має вигляд:

$$\begin{aligned} j_n &= j && \text{на зовнішній межі,} \\ j_n^+ - j_n^- &= j && \text{на внутрішній межі,} \end{aligned}$$

де, j_n – нормальна компонента вектора густини струму, індекси "+" і "-" означають «зліва від межі» і «справа від межі» відповідно, j в правій частині рівняння- густина стороннього струму.

У результаті обчислень циліндричного конденсатору було отримано математичну модель дії постійного електричного поля. На рис. 4.6 показано отриману зміну векторів напруженості постійного електричного поля в будь-якому заданому напрямку.

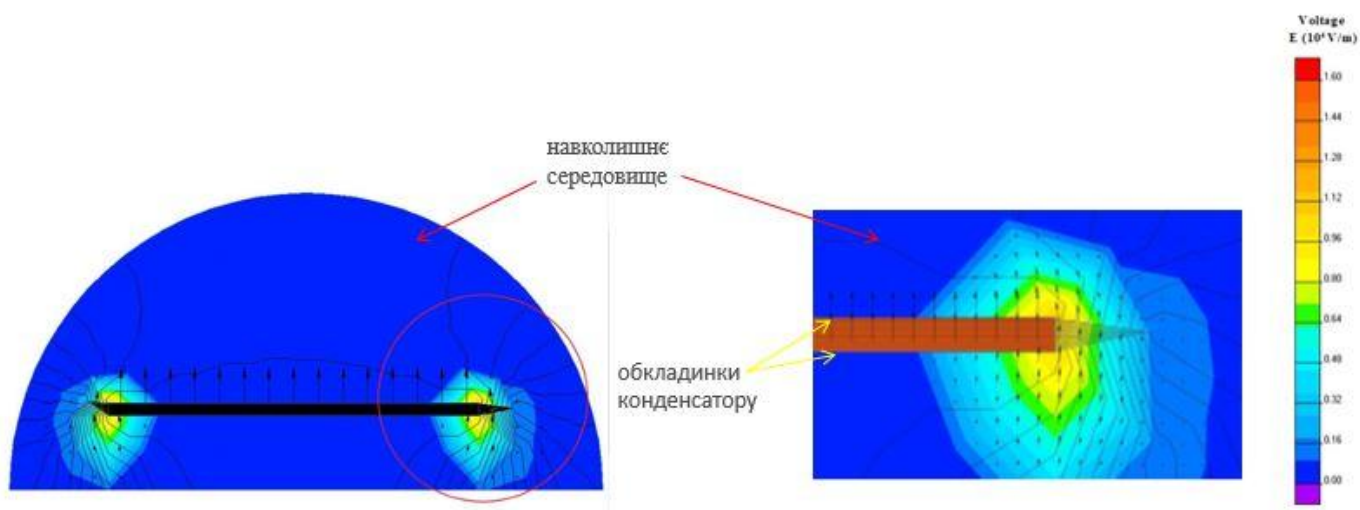


Рис. 4.6. Картина зміни векторів напруженості постійного електричного поля.

Отримане електричне поле є також однорідним і максимальне значення напруженості буде у центрі циліндричного конденсатора. Отримані експериментальні значення напруженості відповідають експериментальним.

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 4

1. Вперше запропоновано математичну (комп'ютерну) модель і сформульовано механізми дії постійних магнітних і електричних полів на епоксидні полімери та їх композити, що містять оксиди металів та поліанілін.
2. На основі отриманих результатів удосконалено методику розрахунку електромагніту і циліндричного конденсатора за допомогою програмного забезпечення Elcut.

ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

1. Вперше проведено системні дослідження зміни структури, теплофізичних, термомеханічних і діелектричних властивостей композитів наповнених оксидами металів і поліаніліном, що сформовані під дією зовнішніх постійних фізичних полів.
2. Вперше встановлено, що введення наповнювачів сприяє зростанню динамічного модуля пружності. Дія постійних фізичних полів сприяє зменшенню динамічного модуля пружності, внаслідок впорядкування структури і ущільнення макромолекул матриці і наповнювача в епоксидних композитах.
3. Вперше встановлено, що застосування зовнішніх фізичних полів дозволяє змінювати відносну деформацію наповнених епоксидних композиційних матеріалів від 5 % до 15 %.
4. Вперше встановлено, що для зразків ЕП – CdO, сформованих під дією зовнішніх постійних фізичних полів, спостерігається зменшення температури деструкції на 50 К, загальної кількості реєстрованих у мас-спектрі газоподібних продуктів до 87 одиниць і на 18 % показника загального іонного струму. Проте, для ЕП – PbO характерне збільшення температури максимумів розкладання і до 13,8 % загального іонного струму. Вплив фізичних полів на ЕП – Cr_2O_3 провокує зменшення загального іонного струму на 25 %, питому інтенсивність іонних фрагментів до 20 %. Введення до складу наповнювача поліаніліну призводить до значного зниження температури максимального виділення летких компонентів.
5. Вперше запропоновано математичну (комп'ютерну) модель і сформульовано механізми дії постійних магнітних і електричних полів на структуру епоксидних полімерів та їх композити, що містять оксиди металів та поліанілін.

6. На основі отриманих результатів удосконалено за допомогою програмного забезпечення Elcut методику розрахунку електромагніту і циліндричного конденсатору, що використовувалися під час тверднення композитних матеріалів.
7. Удосконалено існуючу технологію одержання виробів із композиційних матеріалів, сформованих під дією зовнішніх постійних магнітного або електричного полів
8. Виконано промислові випробування розроблених композиційних матеріалів на підприємстві «Eurodeal» м. Клодзко, Польща. Випробування довели, що дані композиційні матеріали мають малу усадку, низьке водопоглинання (менше 0,5%), низьку в'язкість і контрольований час тверднення, здатні витримувати сильні навантаження, високу температуру і дію активних хімічних речовин, а також після тверднення не виділяти токсичних компонентів.
9. Результати дисертаційної роботи було впроваджено в навчальний процес кафедри хімії та хімічної технології високомолекулярних сполук хімічного факультету Дніпровського національного університету ім. Олеся Гончара під час викладання дисциплін: «Теоретичні основи та технологія виробництва полімерних композиційних матеріалів» з галузі знань 16 – хімічна та біоінженерія (бакалаври); «Технологія та обладнання переробки пластмас» (магістри) за спеціальністю 161 – хімічні технології та інженерія.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Козлов Г. В. Структура и свойства дисперсно-наполненных полимерных нанокомпозитов / Г. В. Козлов // Успехи физических наук. – 2015. – Т. 185, № 1. – С. 35 – 64.
2. Козлов Г. В. Изменение структуры полимерной матрицы в дисперсно-наполненных композитах / Г. В. Козлов, Ю. С. Липатов // Механика композитных материалов. – 2004. – 40. – С. 827.
3. Kozlov G. V. Synergetics and Fractal Analysis of Polymer Composites Filled with Short Fibers / G. V. Kozlov, Yu. G. Yanovsky, G. E. Zaikov. – New York: Nova Science Publ., 2011. – 450 p.
4. Закордонський В. Процеси формування та термомеханічні властивості наповнених епоксидних полімерів / В. Закордонський, Р. Складанюк, А. Тиховецький // Вісник львів. ун-ту. Серія хім. – 2003. – В. 43. – С. 190 – 198.
5. Охлопкова А. А. Модификация полимеров ультрадисперсными наполнителями / А. А. Охлопкова, О. А. Адрианова, С. Н. Попов. – Якутск: Физд-ва СО РАН, 2003. – 224 с.
6. Решетняк Е. Н. Синтез упрочняющих наноструктурных покрытий / Е. Н. Решетняк, В. Е. Стрельницкий // Вопросы атомной науки и техники. – 2008. – № 2. – С. 119 – 130.
7. Алентьев А. Ю. Связующие для полимерных композиционных материалов / А. Ю. Алентьев, М. Ю. Яблокова. – Москва, 2010. – 69 с.
8. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология / Под ред. А. А. Берлина. – СПб: Профессия, 2009. – 250 с.
9. Богданова Ю. Г. Адгезия и ее роль в обеспечении прочности полимерных композитов / Ю. Г. Богданова. – Москва, 2010. – 68 с.
10. Тагер А. А. Физико-химия полимеров / А. А. Тагер. – М.: Научный мир, 2007. – 576 с.

11. Липатов Ю. С. Межфазные явления в полимерах. – К.: Наукова Думка, 1980. – 260 с.
12. Hedden R. C. Structure and dimensions of PAMAM/PEG dendrimer star polymers / R. C. Hedden, B. J. Bauer // *Macromolecules*. – 2003. – 36, 6. – P. 1829 – 1835.
13. Smirnova N. A. Phase behavior and self-assembly patterns of surfactant mixtures in solutions / N. A. Smirnova // *Russian Chemical Reviews*. – 2005. – Vol. 74, Vol. 2. – P. 129 – 144.
14. Песчанская Н. Н. Влияние магнитного поля на скачки деформации наноуровня в полимерах / Н. Н. Песчанская, А. Б. Синани // *Физика твердого тела*. – 2008. – Т. 50, № 1. – С. 177 – 181.
15. Базаров И. П. Термодинамика / И. П. Базаров. – СПб.: Лань, 2010. – 377 с.
16. Міжмолекулярна рухливість макромолекул епоксидної смоли на поверхні аеросилу модифікованого диетиленгліколем / Ф. Г. Фабуляк, Л. Д. Масленнікова, Д. В. Карандей, І. С. Слободянюк // *Восточно-Европейский журнал передовых технологий*. – 2011. – Т. 3, № 5 – С. 65 – 69.
17. Стухляк П. Д. Эпоксидные композиты для защитных покрытий / П. Д. Стухляк. – Тернополь: Збруч, 1994. – 177 с.
18. Букетов А. В. Дослідження повзучості в агресивних середовищах епоксидних композитів із безперервними волокнами і модифікованим дисперсним наповнювачем / А. В. Букетов, П. Д. Стухляк, В. В. Левицький // *Проблеми прочности*. – 2011. – № 3. – С. 141 – 153.
19. Липатов Ю. С. Физическая химия наполненных полимеров / Ю. С. Липатов. – М.: Химия, 1977. – 304 с.
20. Влияние молекулярной массы и молекулярно-массового распределения на реологические свойства эпоксидных олигомеров / П. В. Суриков,

- А. Н. Трофимов, Е. И. Кохан [и др.] // Весник МИТХТ. – 2009. – Т. 4, № 5. – С. 87 – 90.
21. Козлов Г. В. Кластерная модель аморфного состояния полимеров / Г. В. Козлов, В. У. Новиков // Успехи физических наук. – 2011. – Т. 171, № 7. – С. 717 – 764.
22. Слуцкер А. И. К определению энергии активации релаксационных переходов в полимерах методом дифференциальной сканирующей калориметрии / А. И. Слуцкер, Ю. И. Поликарпов, К. В. Васильева // Журнал технической физики. – 2002. – Т. 72, № 7. – С. 86 – 91.
23. Межфазные взаимодействия в системе металл-антикоррозионное силиконовое покрытие / М. А. Петрунин, А. П. Назаров, Р. М. Зайцев [и др.] // Защита металлов. – 1990. – Т. 26, № 5. – С. 759 – 765.
24. Яновский Ю. Г. Молекулярное моделирование мезоскопических композитных систем. Структура и микромеханические свойства / Ю. Г. Яновский, Е. А. Никитина, Ю. Карнет // Физическая мезомеханика. – 2005. – Т. 8, № 5. – С. 61 – 75.
25. Козлов Г. В. Структура и свойства полимеров в рамках фрактального подхода / Г. В. Козлов, В. У. Новиков // Успехи химии. – 2000. – Т. 69, № 6. – С. 572– 600.
26. Вундерлих Б. В. Фізика макромолекул / Б. В. Вундерлих. – М.: Мир, 1984. – 318 с.
27. Сперлинг Л. Взаимопроникающие сетки и другие аналогичные материалы / Л. Сперлинг. – М.: Мир, 1984. – 328 с.
28. Кобаса І. М. Метод модифікування неорганічного наповнювача для полімерних композицій / І. М. Кобаса, Я. С. Мазуркевич // Композиційні матеріали: Тези доп. III Міжнар. наук.-техн. конф. – К.: ІВЦ «Вид-тво Політехніка», 2004. – С. 97.
29. Липатов Ю. С. Физико-химические основы наполнения полимеров / Ю. С. Липатов. – М.: Химия, 1991. – 260 с.

30. Адгезійна міцність захисних покриттів, наповнених магнетиками різної фізичної природи / Л. Л. Моїсєєнко, В. В. Івченко, Г. Ю. Васильченко, А. В. Букетов // Наукові нотатки – 2011. – № 35. – С. 131 – 134.
31. Липатов Ю. С. Коллоидная химия полимеров / Ю. С. Липатов. – К.: Наукова думка, 1984. – 344 с.
32. Осипенко Н. А. В'язкість полімерних дисперсій при поздовжній течії / Н. А. Осипенко, О. А. Романкевич // Вісник КНУТД. – 2004. – № 4. – С. 74 – 80.
33. Polymer-supported metals and metal oxide nanoparticles: synthesis, characterization, and applications / Sarkar, E. Guibal, F. Quignard, A. K. SenGupta // J. Nanopart. Res. – 2012. – Vol. 14, No 715. – P. 1 – 24.
34. Липатов Ю. С. Физико-химические процессы на границе раздела в полимерных композициях / Ю. С. Липатов – К.: Наукова думка, 1974. – 304 с.
35. Vegas A. Towards a generalized vision of oxides: disclosing the role of cations and anions in determining unit-cell dimensions / A. Vegas, M. Mattesini // Acta Crystallographica. – B. 66. – P. 338 – 344.
36. Чернин И. З. Эпоксидные полимеры и композиции / И. З. Чернин, Ф. Н. Смехов, Ю. В. Жердев. – Химия, 1982. – 232 с.
37. Rothon. R. N. Particulate-Filled Polymer Composites / R. N. Rothon. – Rapra Tech. Lim., 2003. – 544 p.
38. Скопинцева Н. Б. Влияние диоксида титана на внутренние напряжения сформированных эпоксидных покрытий / Н. Б. Скопинцева, Е. А. Индейкин // Химия и химическая технология. – 2007. – Т. 50, № 4. – С. 87 – 93.
39. Мирошников Ю. П. Прогнозирование и дизайн фазовой морфологии смесей полимеров / Ю. П. Мирошников // Вестник МИТХТ. – 2011. – Т. 6, № 5. – С. 53 – 64.

40. Стухляк П. Д. Вплив фізико-хімічної взаємодії між компонентами системи епоксикомпозиту на його теплопровідність / П. Д. Стухляк, М. М. Митник, Ю. В. Кашуба // Вісник ТДТУ. – 2001. – Т. 3, Ч. 4 – С. 136 – 151.
41. Киселев В. Ф. Электронные явления в адсорбции и катализе на полупроводниках и диэлектриках / В. Ф. Киселев, О. В. Крылов. – М.: Наука, 1980. – 234 с.
42. Епоксидні нанокompозити / В. Д. Мишак, В. В. Семиног, Ю. П. Гомза, С. Д. Несін, В. В. Клепко // Полімерний журнал. – 2008. – Т. 30, № 2. – С. 146 – 153.
43. Назаров В. Г. Поверхностная модификация полимеров / В. Г. Назаров. – М.: МГУП, 2008. – 474 с.
44. Зеленов Ю. В. Прогнозирование изменения физических свойств полимерных материалов при разных способах их модификации / Ю. В. Зеленов, В. И. Хромов // Пластические массы. – 2002. - № 11. – С. 13 – 17.
45. Cardone F. Influence of polymer modification on asphalt binder dynamic and steady flow viscosities / F. Cardone, G. Ferrotti, F. Frigio // Construction and Building Materials. – 2014. – Vol. 71. – P. 435 – 443.
46. Карамурзов Б. С. Термическая модификация и морфология кристаллизующихся полимеров / Б. С. Карамурзов, Е. М. Жазаева // Известия КБГУ. – 2014. – Т. IV, № 4. – С. 93 – 95.
47. Su G. M. Polymer side chain modification alters separation in ferroelectric-semiconductor polymer blends for organic memory / G. M. Su, E. Lim, A. R. Jacobs // ACS Macro Letters. – 2014. – Vol. 3, № 12. P. 1244 – 1248.
48. Стадник А. Д. Структура и свойства полимерных композитов и нанокompозитов, подвергнутых термомагнитной обработке / А. Д. Стадник, И. А. Мороз // Журнал нано- та електронної фізики. – 2015. – Т. 7, № 3. – С. 03046 – 03050.

49. Szajnar J. Influence of electromagnetic field on pure metals and alloys structure / J. Szajnar, M. Stawarz, T. Wrobel // *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*. – 2009. – Vol. 34, № 1. – P. 95 – 102.
50. Віленський В. О. Вплив постійного магнітного поля на структуру та властивості композитів на основі епоксидного полімеру та оксидів металів (Fe_2O_3 , Al_2O_3) / В. О. Віленський, В. Л. Демченко // *Журнал фізичних досліджень*. – 2010. – 14, № 1. – С. 1401 – 1406.
51. Віленський В. О. Вплив напруженості постійного магнітного поля на структуру та властивості композитів на основі епоксидного полімеру та оксидів Fe(III) чи Al(III) / В. О. Віленський, В. Л. Демченко // *Фіз.-хім. механіка матеріалів*. – 2009. – Т. 45, № 3. – С. 76 – 82.
52. Демченко В. Л. Мікрогетерогенна структура та властивості композитів на основі епоксидного полімеру та одного з оксидів металів (Al_2O_3 , Fe_2O_3), сформованих у постійному магнітному полі / В. Л. Демченко, В. І. Унрод, С. П. Бененко // *Вісник ЧДТУ*. – 2010. – № 2. – С. 147 – 151.
53. Towards nanomedicines of the future: Remote magneto-mechanical actuation of nanomedicines by alternating magnetic fields / Yu. I. Golovin, S. L. Gribanovsky, D. Y. Golovin [et al]. // *Journal of Controlled Release*. – 2015. – V. 219, № 10. – P. 43 – 60.
54. Головин Ю. И. Магнитопластичность твердых тел // Ю. И. Головин // *Физика твердого тела*. – 2004. – Т. 46, В. 5. – С. 769 – 803.
55. Моргунов Р. Б. Спиновая микромеханика в физике пластичности / Р. Б. Моргунов // *Успехи физич. наук*. 2004. – Т. 174, № 2. – С. 131 – 153.
56. Чечерников В. И. Магнитные измерения / В. И. Чечерников. – М.: Изд-во Москов. унив., 1969. – 260 с.
57. Chiriac A. P. Magnetic field polymerization / A. P. Chiriac, C. I. Simionescu // *Prog. Polym. Sci.* – 2000. – 25. – P. 219 – 258.

58. Родин Ю. П. Ориентация молекул эпоксидных олигомеров в однородном постоянном магнитном поле / Ю. П. Родин, Ю. М. Молчанов // Механика композитных материалов. – 1982. – 6. – С. 1056 – 1059.
59. Magnetic field control of fluoresce polymer nanorods / Т. Kim, L. He, J. R. Morales, W. P. Beyermann, C. Bardeen // Nanotechnology. – 2011. – 22. – P. 1 – 8.
60. Франкевич Е. Л. О возможном механизме влияния магнитного поля на свойства диамагнитных твердых тел, кристаллизующихся из расплава / Франкевич Е. Л. // Теорет. и эксперим. химия. – 1977. – Т. 13, № 5. – С. 690 – 693.
61. Вплив магнітного поля на структуру і властивості полімерів та їх композитів / В. Л. Демченко, В. І. Штомпель, С. В. Рябов, В. І. Унрод // Наукові вісті НТУУ «КПІ». – 2013. – № 4. – С. 114 – 120.
62. Влияние магнитного поля на соотношение продуктов реакции пентафторбензилхлорида с $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$ / Р. З. Сагдеев, Т. В. Лешина, М. А. Камха, С. М. Шейн, Ю. Н. Молин // Изв. АН СССР. Сер. Хим. – 1972. – 9. – С. 2128 – 2129.
63. Соколик И. А. Влияние магнитных полей на фотопроцессы в органических твердых телах / И. А. Соколик, Е. Л. Франкевич // УНФ. – 1973. – 111. – С. 261 – 288.
64. Зельдович Я. Б. Магнитно-спиновые эффекты в химии и молекулярной физике / Я. Б. Зельдович, А. Л. Бучаченко, Е. Л. Франкевич // УНФ. – 1988. – 155. – С. 3 – 45.
65. 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, Ю. Ю. Керча, С. В. Рябов // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. – 2012. – Т. 10, № 3. – С. 543 – 551.

66. Электрические и магнитные поля в технологии полимерных композитов / Ю. И. Воронежцев, В. А. Гольдаде, Л. С. Пинчук, В. В. Снежков. – Минск: Наука и техника, 1990. – 262 с.
67. Tobita, M. Development of new composite material in a high magnetic field. / M. Tobita. // J. Rubb. Soc. Jpn. – 2003. – 76. – P. 18 – 23.
68. Yonetake K. New material design for liquid crystals and composites by magneto-processing / K. Yonetake, T. Takahashi // Sci. Tech. Adv. Mater. – 2006. – 7. – P. 332 – 336.
69. Electric field-induced aligned multi-wall carbon nanotube networks in epoxy composites / C.A. Martin, J. K. W. Sandler, A.H. Windle [et all] // Polymer. – 2005. – 46. – P. 877–886.
70. Park C. Aligned single-wall carbon nanotube polymer composites using an electric field / C. Park, J. Wilkinson, S. Banda // J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys. – 2006. – 44. – P. 1751 – 1762.
71. Kimura T. Study on the effect of magnetic fields on polymeric materials and its application / T. Kimura // Polym. J. – 2003. – 35. – P. 823 – 843.
72. Magnetic orientation of polymer fibers in suspension / T. Kimura, M. Yamato, W. Koshimizu [et all] // Langmuir – 2000. – 16. – P. 858 – 861.
73. Yamato M. Application of magnetic fields to processing of polymeric materials / M. Yamato // Kobunshi Ronbunshu. – 2004. – 61. – P. 433 – 441.
74. Determination of anisotropic diamagnetic susceptibility of polymeric fibers suspended in liquid / M. Yamato, H. Aoki, T. Kimura [et all] // Jpn. J. Appl. Phys. – 2001. – 40. – P. 2237 – 2240.
75. Polymer-Mediated Alignment of Carbon Nanotubes under High Magnetic Fields / H. Garmestani, M. S. Al-Haik, K. Dahmen [et all] // Advanced Materials. – 2003. – 15, 22. – P. 1918 – 1921.
76. Correa-Duarte M. A. Correa-Duarte M. A. Alignment of Carbon Nanotubes under Low Magnetic Fields through Attachment of Magnetic Nanoparticles /

- M. A. Correa-Duarte, M. Grzeiczak, V. Salgueirino-Maceira // J. Phys. Chem. – 2005. – Vol. 109, No. 41. – P. 19060 – 19063.
77. Shaver J. Alignment Dynamics of Single-Walled Carbon Nanotubes in Pulsed Ultrahigh Magnetic Fields / J. Shaver, A. N. Parra-Vasquez, S. Hansel // ACS Nano. – 2009. – Vol. 3. – P. 131 – 151.
78. Вплив наповнювачів і зовнішніх силових полів на параметр жорсткості ПВХ-композицій / В. О. Сідлецький, Б. С. Колупаєв, В. А. Мащенко [і ін.] // Фізика конденсованих високомолекулярних систем. – 2000. – Вип. 8. – С. 42 – 43.
79. Віленський В. О. Особливості формування координаційних комплексів за участю оксидів металів у складі уретан-целюлозних кополімерів / В. О. Віленський, Г. Є. Глієва, Л. А. Гончаренко // Доповіді НАН України. – 2005. – № 10. – С. 124 – 130.
80. 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, Ю. Ю. Керча, С. В. Рябов // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. – 2012. – 10, № 3. – С. 543 – 551.
81. Віленський В. О. Вплив величини напруженості постійного електричного поля на структуру, теплофізичні властивості та провідність нанокомпозитів поліепоксид – оксид металу / В. О. Віленський, В. Л. Демченко // Вісник Київського університету. – 2009. – № 1. – С. 227 – 232.
82. Родин Ю. П. Постоянные магнитные поля и физико-механические свойства полимеров / Ю. П. Родин // Механика композитных материалов. – 1991. – № 3. – С. 490 – 503.
83. Petrova I. Investigation of influence of constant magnetic fields on the structure and properties of chloroprene latex based films / I. Petrova // Polymer Testing. – 2005. – 24, 8. – P. 1036 – 1040.

84. Rodin Yu. P. Effect of a constant magnetic fields on the structure of the components of an epoxy compound / Yu. P. Rodin, V. P. Khorkov // *Mech. Composite Mater.* – 1994. – 30, 6. – P. 839 – 842.
85. Шут М. І. Дослідження кінетики тверднення епоксидного олігомера в магнітному полі / М. І. Шут, Т. Г. Січка, П. М. Малежик // *Фізика і хімія твердого тіла.* – 2012. – Т. 13, № 1. – С. 234 – 237.
86. Song P. Mechanical properties of composites reinforced with micron- and nano-sized magnetic particles / P. Song, Peng Z., Yue Y. Zhang H. // *eSPRESS Polymer Letters.* – 2013. – Vol. 7, No. 6. – P. 546 – 553.
87. Букетов А. В. Оптимізація часу обробки феромагнітних наповнювачів та епоксидних композицій у високочастотному магнітному полі з урахуванням явища магнітної вязкості / А. В. Букетов, В. О. Скирденко // *Наук. Вісник Херсонської державної морської академії.* – 2014. № 1, (10). – С. 158 – 163.
88. Rodin Yu. P. Static magnetic fields and physical-mechanical properties of polymers / Yu. P. Rodin // *Mechanics of composite materials.* – 1991. – V. 27, № 3. – P. 331 – 341.
89. Hess B. C. Nonresonant magnetic field affects in the photo-luminescence of polythiophene and poly(3-alkylthiophenes) / B. C. Hess, V. Shinar, F. Wudl // *Synthetic Metals.* – 1989. – V. 28, № 1. – P. 311 – 316.
90. Песчанская Н. Н. Деформация полимеров в постоянном магнитном поле / Н. Н. Песчанская, П. Н. Якушев // *Физика твердого тела.* – 2003. – Т. 45, Вып. 6. – С. 1130 – 1134.
91. Влияние однородного магнитного поля на механическое поведение мягких магнитных эластомеров при сжатии / С. С. Абрамчук, Д. А. Гришин, Е. Ю. Крамаренко [и др.] // *Высокомолекулярные соединения. Сер. А.* – 2006. – 48, № 2. – С. 245 – 253.

92. Guerreiro A. R. Influence of Continuous Magnetic Field on the Performance of Molecularly Imprinted Polymers / A. R. Guerreiro, V. Korkhov, I. Mijangos // *Biosensors and Bioelectronics*. – 2008. – Vol. 23, № 7. – P. 1189 – 1194.
93. Guerreiro A. R. Influence of Continuous Magnetic Field on the Performance of Molecularly Imprinted Polymers / A. R. Guerreiro, V. Korkhov, I. Mijangos // *Biosensors and Bioelectronics*. – 2008. – Vol. 23, № 7. – P. 1189 – 1194.
94. Влияние магнитного поля на упругие и вязкие свойства магнитоэластиков / Л. В. Никитин, Л. С. Миронова, Г. В. Степанов, А. Н. Самусь // *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*. – 2001. – 43, № 4. – С. 698 – 706.
95. Влияние магнитного поля на прочностные свойства изделий из полиолефинов / С. М. Алиева, М. С. Акутин [и др.] // *Тр. Моск. Химико-технол. Ин-та им. Д. И. Менделеева*. – 1975. – Вып. 86. – С. 71 – 71.
96. Stabik J. Magnetic properties of polymer matrix composites filled with ferrite powders / J. Stabik, A. Chrobak, G. Haneczok, A. Dybowska // *Archives of Materials Science and Engineering*. – 2011. – Vol. 48. – P. 97 – 102.
97. Теплопроводность полимерных материалов, модифицированных воздействием физическими полями / В. М. Попов, А. П. Новиков, Э. А. Черников, Е. Н. Лушникова // *Современные проблемы науки и образования*. – 2012. - № 4. – С. 72 – 76.
98. Рамазанов М. А. Влияние постоянного магнитного поля на прочностные, диэлектрические и магнитные свойства композиций на основе полимеров и ферромагнетиков / М. А. Рамазанов, С. Дж. Керимли, Р. З. Садыхов // *Пласт. массы*. – 2005. – № 10. – С. 5 – 7.
99. Реологічні властивості металонаповненого епоксидного олігомеру / В. В. Давиденко, Є. П. Мамуня, Є. В. Лебедєв, М. І. Шут // *Вопр. химии и хим. технологии*. – 2003. – № 3. – С. 78 – 83.

100. Тищенко Г. П. К вопросу физического модифицирования лакокрасочных составов и покрытий на их основе / Г. П. Тищенко, Н. Г. Банник // Вопросы химии и хим. технологии. – 2003. – № 3. – С. 85 – 90.
101. Федоров В. В. Дослідження впливу природи наповнювача на реологічні властивості епоксидних композитів / В. В. Федоров, Л. М. Білий // Вісник ТДТУ. – 2009. – Т. 8, № 3. – С. 406 – 412.
102. Віленський В. О. Особливості формування координаційних комплексів за участю оксидів металів у складі уретан-целюлозних кополімерів / В. О. Віленський, Г. Є. Глієва, Л. А. Гончаренко // Доповіді НАН України. – 2005. – № 10. – С. 124 – 130.
103. Вплив постійного магнітного поля на структуру композитів на основі епоксидного полімеру та оксиду Fe(III) або Al(III) / В. Л. Демченко, В. І. Штомпель, В. О. Віленський, Ю. Ю. Керча // Полім. журнал. – 2008. – 30, № 4. – С. 302 – 310.
104. Виленский В. А. Постоянные магнитные и электрические поля как факторы влияния на фазовые процессы в гетерогенных полимерных системах / В. А. Виленский // Фазовые процессы в гетерогенных полимерных системах. – К.: Наукова думка. – 2012. – 430 с.
105. Conditions for similitude between the fluid vecocity and electric field in electroosmotic flow / E. B. Cummings, S. K. Griffiths, R. H. Nilson, P. H. Paul // Anal. Chem. – 2000. – 72, 11. – P. 2526 – 2532.
106. Блайт Э. Р. Электрические свойства полимеров / Э. Р. Блайт, Д. Блур. – М.: Физматлит, 2008. – 376 с.
107. Дослідження впливу електричного поля при формуванні при формуванні структури на електропровідність металонаповнених полімерних композицій / В. А. Мащенко, Б. С. Колупаєв, М. А. Бордюк, Т. В. Рухляк // Фізика конденсованих високомолекулярних систем. – 1998. – Вип. 4. – С. 9 – 12.

108. Venugopal G. The effects of electric fields on polymer blend morphologies / G. Venugopal, S. Krause, G. E. Wnek // *Polymer. Prepr. Amer. Chem. Soc.* – 1990. – 32, № 1. – P. 377 – 378.
109. Тонкопієва Л. С. Структурні перетворення полімерних систем при відпаленні в електричному полі / Л. С. Тонкопієва, В. Г. Сиромятнікова // *Полімер. журн.* – 2005. – 27, № 4. – С. 249 – 254.
110. Відпалення аморфних полімерів на основі вінілхлориду в умовах дії електричного поля / В. В. Нижник, Л. С. Тонкопієва, Н. П. Мельник, В. В. Дубровська // *Композиц. полімер. матеріали.* – 1998. – Т. 20, № 1. – С. 69 – 73.
111. Овсянкіна В. О. Дослідження теплофізичних та діелектричних властивостей сумішей «умовно сумісних» поліуретану та АБЦ / В. О. Овсянкіна, В. О. Віленський, Ю. Ю. Керча // *Доп. НАН України.* – 2003. – № 6. – С. 147 – 151.
112. Electric field effect on properties of PT/epoxy nanocomposites / Q. Zhou, Q. Zhang, J. Zhang [et al] // *Science in China.* – 1998. – V. 41, № 12. – P. 1334 – 1339.
113. Відпалення аморфних полімерів на основі полівінілхлориду в умовах дії електричного поля / В. В. Нижник, Л. С. Тонкопієва, М. П. Мельник [і ін.] // *Композиц. полімер. матеріали.* – 1998. – 20, № 1. – С. 69 – 73.
114. Tsory Y. *Polymers, Liquids and colloids in electric fields.* – Word Scien. Publish., 2009. – 294 p.
115. Кривцов В. В. Влияние металлического наполнителя на изменение внешнего электрического поля в полимерных композициях / В. В. Кривцов // *Электронная обработка материалов.* – 2005. – № 1. – С. 54 – 61.
116. Віленський В. О. Дослідження композитів епоксиполімероксид металу, модифікованих постійними магнітними чи електричними полями

- / В. О. Віленський, В. Л. Демченко, Ю. Ю Керча // Полім. журнал. – 2010. – Т. 32, № 4. – С. 321 – 327.
117. Overview of polymer nanocomposites: computer simulation understanding of physical properties / J. Zhao, L. Wu, C. Zhan [and et.] // Polymer. – 2018. – V. 133. – P. 272 – 287.
 118. Шевченко С. Ю. Анализ программных средств расчета электрических полей установок высоких напряжений / С. Ю. Шевченко, В. В. Волохин, А. А. Окунь // Вісник Харківського політехнічного інституту. – 2011, 49. – С. 1 – 5.
 119. Yao G. Electronic and optical properties of rocksalt CdO: A first-principles density-functional theory study / G. Yao, X. An, H. Lei // Modeling and Numerical Simulation of Materials Science. – 2013. – Vol. 3. – P. 16 – 19.
 120. Payne D. Experimental and theoretical study of the electronic structures of α -PbO and β -PbO / D. Payne, R. Egdell, D. Law // J. Mater. Chem. – 2007. – Vol. 17. – P. 267 – 277.
 121. Рабинович В. А. Краткий химический справочник / В. А. Рабинович, З. Я. Хавин. – М. : Химия, 1991. – 391 с.
 122. Zheng W. Experimental Evidence for Hydrogen Bonding in Polyaniline: Mechanism of Aggregate Formation and Dependency on Oxidation State / W. Zheng, M. Angelopoulos, A. J. Epstein // Macromolecules. – 1997. Vol. 30, No. 10. – P. 2953 – 2955.
 123. Malinauskas A. Chemical deposition of conducting polymers / A. Malinauskas // Polymer. – 2001. – V. 24, No. 9. – P. 3957 – 3972.
 124. Bhattacharya A. Conducting polymers in Solution – Progress Toward Processibility / A. Bhattacharya, A. // J. Macromol. Science, Part C. – 1999. – Vol. 39, No. 1. – P. 17 – 56.
 125. Wei Y. A study of the mechanism of aniline polymerization / Y. Wei, X. Tang, Y. Sun // Journal of Polymer Science, Part A.: Polymer Chemistry. – 1989. – Vol. 27, No. 7. – P. 2385 – 2396.

126. Бородин Ю. В. Исследование нанокomпозиционной структуры материалов рентгенографическим методом / Ю. В. Бородин, В. Ф. Мышкин, В. А. Хан // КубГАУ. – 2011. – № 72, 8. – С. 1 – 7.
127. Гинье А. Рентгенография кристаллов. Теория и практика / Пер. с франц. Е. Н. Беловой. – М.: Физматгиз, 1961. – 604 с.
128. Structure of interpolymer complexe based on urethane containing polymer and polyvinilpirolydon / V. I. Shtompel, Yu. Yu. Kercha, S. F Sukhorukova [et all] // Proc. Internationale conf. XII „Mechanics of composite materials“, Riga, 2002. – P. 183.
129. Runt J. Dielectric Spectroscopy of Polymeric Materials. Fundamentals and Applications / J. P. Runt, J. J. Fitzgerald. – Washington: Am. Chem. Society. – 1997. – 480 p.
130. Теплофізичні властивості та особливості термодеструкції нанокomпозитів з поліепоксиду, оксиду металу та поліаніліну, отверднених у сталих фізичних полях / В. О. Віленський, Ю. В. Бардадим, Т. В. Дмитрієва [та ін.] // Полімерний журнал. – 2013. – Т. 35, № 3. С. 250 – 258.
131. Метрологічне забезпечення вимірювань і контролю / Є. Т. Володарський, В. В. Кухарчук, В. О. Поджаренко, Г. Б. Сердюк. – Вінниця: ВДТУ, 2001. – 219 с.
132. Віленський В. О. Термомеханічні властивості нанокomпозитів складу ЕП-3% CdO та ЕП-3% (CdO + ПАН), отверднених у постійних магнітному або електричному полях / В. О. Віленський, Ю. В. Бардадим, М. В. Юрженко, М. М. Загорний // Полімерний журнал. – 2012. – Т. 34, № 4. – С. 382 – 387.
133. Молчанов Ю. М. Некоторые особенности структурных изменений эпоксидной смолы под воздействием магнитных полей / Ю. М. Молчанов, Ю. П. Родин, Э. Р. Кисис // Механика полимеров. – 1978. – № 4. – С. 583–587.

134. Тагер А. А. Физикохимия полимеров / А. А. Тагер. – М. : Химия, 1978. – 544 с.
135. Энциклопедия полимеров. В 3 томах. Том 3. / Под ред. В. А. Кабанова. – М. : Советская энциклопедия, 1977. – 1152 с.
136. Кореляція кристалічної структури та динамічних механічних властивостей нанокompозитів ЕП – 3% CdO та ЕП – 3% (CdO + ПАН) / Ю. В. Бардадим, В. О. Віленський, Ю. П. Гомза, Ю. Ю. Керча // Доповіді НАН України. – 2014. – № 1. – С. 63 – 72.
137. Рентгеноструктурний аналіз поліморфізму оксиду свинцю у полімерній матриці, сформованій під впливом фізичних полів / В. О. Віленський, Ю. В. Бардадим, Ю. П. Гомза, Ю. Ю. Керча // Доповіді НАН України. – 2014. – № 10. – С. 69 – 75.
138. Бардадим Ю. В. Структура та фізичні властивості полімерних композитних матеріалів, сформованих у постійних магнітному та електричному полях / Ю. В. Бардадим, В. В. Віленський // Полімерний журнал. – 2016. – Т. 38, № 2. – С. 115 – 124.
139. Мезокompозити на основі поліепоксиду, оксидів металів та поліаніліну, отверднені у сталих фізичних полях: структура, густина та ас-провідність / В. О. Віленський, Ю. В. Бардадим, Ю. П. Гомза, Ю. Ю. Керча [і ін.] // Полімерний журнал. – 2015. – Т. 37, № 3. – С. 275 – 286.
140. Теплофізичні властивості та особливості термодеструкції нанокompозитів з поліепоксиду, оксиду металу та поліаніліну, отверднених у сталих фізичних полях / В. О. Віленський, Ю. В. Бардадим, Т. В. Дмитрієва, С. В. Рябов [і ін.] // Полімерний журнал. – 2013. – Т. 35, № 3. – С. 250 – 258.
141. Теплофізичні властивості та термодеструкція нанокompозитів, отверднених у сталих фізичних полях / В. О. Віленський, Ю. В. Бардадим,

- Т. В. Дмитрієва, С. В. Рябов // Наукові вісті НТУУ КПІ. – 2013. – № 5. – С. 107 – 115.
142. Термічні залежності діелектричних характеристик мезокомпозитів на основі епоксиполімеру та оксидів металів, сформованих у сталих фізичних полях / Ю. В. Бардадим, В. О. Віленський, В. О. Бойко, Т. В. Дмитрієва, В. І. Бортницький // Полімерний журнал. – 2014. – Т. 36, № 2. – С. 146 – 154.
143. Бардадим Ю. В., Віленський В. О. Вплив фізичних полів на теплофізичні і діелектричні властивості епоксидних композитів / Ю. В. Бардадим, В. О. Віленський // Фізика і хімія твердого тіла. – 2016. – Т. 17, № 4. – С. 533 – 539.
144. Bower D. An Introduction to Polymer Physics / D. Bower – Cambridge University Press, 2002. – 465 с.
145. Віленський В. О. Вплив властивостей наповнювачів оксидів металів на динамічно-механічні характеристики мезокомпозитів, сформованих у постійних фізичних полях / В. О. Віленський, Ю. В. Бардадим, М. Г. Ткаліч // Наукові вісті НТУУ КПІ. – 2015. – № 6. – С. 87 – 94.
146. Теплофізичні й термомеханічні властивості мезокомпозитів на основі поліепоксиду, оксиду свинцю та поліаніліну, отверднених у сталих фізичних полях / В. О. Віленський, Ю. В. Бардадим, В. В. Давиденко, М. Г. Ткаліч, А. В. Рагуля // Наноструктурне матеріалознавство. – 2013. – № 3 – 4. – С. 34 – 45.
147. Віленський В. О. Композити епоксиполімер – оксид металу – поліанілін. Вплив умов формування на структуру, теплофізичні й термомеханічні властивості / В. О. Віленський, Л. А. Гончаренко, В. Л. Демченко // Полімерний журнал – 2011. – Т. 33, № 4. – С. 339 – 346.
148. Dyre J. C., Schroder T. B. Universality of ac conduction in disordered solid / J. C. Dyre, T. B. Schroder // Rev. Mod. Phys. – 2000. – 72. – P. 873 – 892.

149. Hippel A. R. Dielectrics and waves / A. R. Hippel. Boston: Artech House, 1995. – 300 p.
150. Kremer F. Broadband dielectric spectroscopy / F. Kremer, A. Schonhals. – Berlin: Springer, 2003. – 729 p.
151. Schroder T. B. Hopping conduction at extreme disorder takes place on the percolating cluster / T. B. Schroder, J. C. Dyre. – Phys. Rev. Lett. – V. 101, 2. – P. 025901.
152. Tonbul Y. Thermogravimetric investigation of the dehydration kinetics of KSF, K10 and Turkish bentonite / Y. Tonbul, K. Yurdakoç // Turk. J. Chem. – 2001. – 25. – P. 333 – 339.
153. Keuleers R. R. Comparison of some methods for activation energy determination of thermal decomposition reactions by thermogravimetry / R. R. Keuleers, J. F. Janssens, H. O. Desseyn // Thermochemical Acta. – 2002. – 185. – P. 127 – 142.
154. Kinetic Characterization of Thermal Degradation Process for Commercial Rubbers / Won Li Kim, Sung Deuk Kim, Seung Bum Lee, In Kwon Hong // J. of Indust. and Engineering Chem. – 2000. – 6, 5. – P. 348 – 355.
155. Chin-Lung C. Thermal stability and degradation kinetics of novel organic/inorganic epoxy hybrid containing nitrogen/silicon/phosphorus by sol-gel method / C. Chin-Lung, C. Ri-Cheng, C. Yie-Chan // Thermochemical Acta. – 2007. – 453. – P. 97 – 104.
156. Ozawa T. A new method of analyzing thermogravimetric data / T. Ozawa // Bull. Chem. Soc. Jpn. – 1965. – V. 38. – P. 1881 – 1886.
157. Віленський В. О. Дослідження впливу зовнішнього магнітного поля на структуру уретанвмісних блок-сополімерів / В. О. Віленський // Доповіді НАН України. – 1996. – № 12. – С. 142 – 147.

158. Garmestani H. Polymer-Mediated Alignment of Carbon Nanotubes under Hight Magnetic Fields / H. Garmestani, M. S. Al-Haik, K. Dahmen [and all] // *Advanced Materials*. – 2003. – V. 15, No. 22. – P. 1918 – 1921.
159. Golovin Yu. Towards nanomedicines of the future: remote magneto-mechanical actuation of nanomedicines by alternating magnetic fields / Yu. Golovin, S. Gribanovsky, D. Golovin, N. Klyachko [and all] // *Journal of Controlled resease*. – 2015. – V. 219. – P. 43 – 60.
160. Головин Ю. И. Магнитопластичность твердых тел / Ю. И. Головин // *Физика твердого тела*. – 2004. Т. 46, В. 5. – С. 769 – 803.
161. Головин Ю. И. Новый тип магнитопластических эффектов в линейных аморфных полимерах / Ю. И. Головин, Р. Б. Моргунов // *Физика твердого тела*. – 2001. Т. 43, В. 5. – С. 827 – 832.
162. Kartsovnik M. V. Hight Magnetic Fields: A tool for studying electronic properties of layered organic metals / M. V. Kartsovnik // *Chem. Rev.* – 2004. – V. 104. – P. 5737 – 5781.
163. Magnetic interaction between two nonmagnetic particles migrating in a conductive fluid induced by a strong magnetic field – an analytical approach / Z. Sun, M. Guo, F. Verhaeghe, J. Vleugels // *Progress in electromagnetics Research*. – 2010. – Vol. 103. – P. 1 – 16.
164. Strong magnetic field induced segregation and self-assembly of micrometer sized non-magnetic particles / Z. Sun, M. Guo, F. Verhaeghe, O. van der Biest, B. Blanpain // *Progress in electromagnetics Research*. – 2010. – Vol. 23. – P. 199 – 214.

ДОДАТОК А

Список публікацій за темою дисертаційної роботи

1. Теплофізичні властивості та термодеструкція нанокompозитів, отвернених у сталих фізичних полях / В. О. Віленський, Ю. В. Бардадим, С. В. Рябов, Т. В. Дмитрієва // Наукові вісті НТУУ КПІ. – 2013. – № 5. – С. 107 – 115.
2. Теплофізичні й термомеханічні властивості мезокompозитів на основі поліепоксиду, оксиду свинцю та поліаніліну, отверднених у сталих фізичних полях / В. О. Віленський, Ю. В. Бардадим, В. В. Давиденко, М. Г. Ткаліч, А. В. Рагуля // Наноструктурне матеріалознавство. – 2013. – № 3 – 4. – С. 34 – 45.
3. Термомеханічні та діелектричні властивості мезокompозитів на основі поліепоксиду, оксидів металів та поліаніліну, отверднених у постійних фізичних / Ю. В. Бардадим, В. О. Віленський // Фізика і хімія твердого тіла. – 2015. – Т. 16, № 4. – С. 726 – 733.
4. Вплив властивостей наповнювачів оксидів металів на динамічно-механічні характеристики мезокompозитів, сформованих у постійних фізичних полях / В. О. Віленський, Ю. В. Бардадим, М. Г. Ткаліч // Наукові вісті НТУУ КПІ. – 2015. – № 6. – С. 87 – 94.
5. Вплив фізичних полів на теплофізичні і діелектричні властивості епоксидних композитів / Ю. В. Бардадим, В. О. Віленський // Фізика і хімія твердого тіла. – 2016. – Т. 17, № 4. – С. 533 – 539.
6. Influence of Technological Parameters Extruder on the Quality of Polymer Compositions / Yu. V. Bardadym, E. A. Sporyagin // French-Ukrainian journal of Chemistry. – 2014. – V. 2. – P. 16 – 21.
7. Деякі фізичні характеристики релаксаційної структури наповнених епоксиолімерів / В. О. Віленський, Л. А. Гончаренко, В. Л. Демченко, Ю. В. Бардадим // Полімерний журнал. – 2012. – Т. 34, № 2. – С. 167 – 178.
8. Термомеханічні властивості нанокompозитів складу ЕП – 3% CdO та

ЕП – 3% (CdO + ПАН), отверднених у постійних магнітному або електричному полях / В. О. Віленський, Ю. В. Бардадим, М. В. Юрженко // Полімерний журнал. – 2012. – Т. 34, № 4. – С. 382 – 386.

9. Теплофізичні властивості та особливості термодеструкції нанокompозитів з поліепоксиду: оксиду металу та поліаніліну, отверднених у сталих фізичних полях / В. О. Віленський, Ю. В. Бардадим, Т. В. Дмитрієва, С. В. Рябов, В. І. Бортницький, В. В. Давиденко, Ю. В. Маслак // Полімерний журнал. – 2013. – Т. 35, № 3. – С. 250 – 258.

10. Кореляція кристалічної структури та динамічних механічних властивостей нанокompозитів ЕП – 3% CdO та ЕП – 3% (CdO + ПАН) / Ю. В. Бардадим, В. О. Віленський, Ю. П. Гомза, Ю. Ю. Керча, М. Г. Ткаліч, М. М. Загорний // Доповіді НАН України. – 2014. - № 1. – С. 63 – 72.

11. Термічні залежності діелектричних характеристик мезокompозитів на основі епоксиолімеру та оксидів металів, сформованих у сталих фізичних полях / Ю. В. Бардадим, В. О. Віленський, В. О. Бойко, Т. В. Дмитрієва, В. І. Бортницький // Полімерний журнал. – 2014. – Т. 36, № 2. – С. 146 – 154.

12. Рентгеноструктурний аналіз поліморфізму оксиду свинцю у полімерній матриці, сформованій під впливом фізичних полів / В. О. Віленський, Ю. В. Бардадим, Ю. П. Гомза, Ю. Ю. Керча // Доповіді НАН України. – 2014. – № 10. – С. 69 – 75.

13. Структура та фізичні властивості полімерних композитних матеріалів, сформованих у постійних магнітному та електричному полях / Ю. В. Бардадим, В. О. Віленський // Полімерний журнал. – 2016. – Т. 38, № 2. – С. 115 – 124.

14. Пат. 123014 Україна, МПК В29С43/56, В29С43/52, В82В3/00, В82У30/00 / Спосіб виготовлення нанокompозитів на основі реактопластів / Бардадим Ю. В., Спорягін Е. О., Федорук Е. В. – № u 201706977; заявл. 03.07.2017; опубл. 12.02.2018, Бюл. №3.

15. Віленський В. О., Бардадим Ю. В., Маслак Ю. В. Термомеханічні дослідження композитів ЕП – CdO та ЕП – (CdO + РАН) отверднених у

постійних магнітному або електричному полях // IV Відкрита українська конференція молодих вчених з високомолекулярних сполук «ВМС – 2012». – Київ, 2012. – С. 26.

16. Бардадим Ю. В., Віленський В. О. Термомеханічні та динамічні, механічні дослідження нанокомпозитів, сформованих у сталих фізичних полях // XIII Українська конференція з ВМС. – Київ, 2013. – С. 84 – 86.

17. Віленський В. О., Бардадим Ю. В., Бойко В. О. Теплофізичні та термостійкі характеристики нанокомпозитів складу: епоксидний полімер – CdO – поліанілін, отверднутих за участю фізичних полів // XIII Українська конференція з ВМС. – Київ, 2013. – С. 100 – 102.

18. Віленський В. О., Бардадим Ю. В. Діелектричні та теплофізичні характеристики композитів, що містять PbO, CdO // Восьма Всеукраїнська наукова конференція студентів, аспірантів і молодих учених з міжнародною участю «Хімічні проблеми сьогодення». – Донецьк, 2014. – С. 126.

19. Бардадим Ю. В., Віленський В. О. Сучасні покриття, отриманні із залученням постійних фізичних полів // Міжнародна науково-практична конференція «Сучасні гідроізоляційні та покрівельні матеріали»: Тези доповідей. – Київ, 2014. – С. 35 – 36.

20. Бардадим Ю. В., Віленський В. О. Термомеханічні властивості композитів наповнених оксидами металів, що сформовані у постійних фізичних полях // IV-th International conference «Modern problems of condensed matter». – Kyiv, 2015. – р. 49 – 51.

21. Бардадим Ю. В., Віленський В. О. Вплив постійних фізичних полів на властивості епоксидних композитних матеріалів наповнених оксидами металів // Міжнародна науково-практична конференція «Розвиток інноваційної діяльності в галузі технічних і фізико-математичних наук». – Миколаїв, 2016. – С. 33 – 36.

22. Bardadym Yu. V., Vilensky V. V. The Influence of Physical Fields on the Properties of Polymer Composites // II International Young Scientists Forum «On Applied Physics and Engineering». – Kharkiv, 2016. – p. 1 – 4.

23. Бардадим Ю. В. Фізична модифікація епоксидних композитів // III Міжнародна науково-практична конференція «Хімічна технологія: наука, економіка та виробництво». – Шостка, 2016. – p. 114 – 116.

24. Bardadym Yu., Sporyagin E. Improving the technology of energy compositions // XIX Міжнародна молодіжна науково-практична конференція «Людина і космос». – Дніпро, 2017. – p. 328.

25. Bardadym Yu., Sporyagin E. Physical modification of epoxy composite // X Українська наукова конференція студентів, аспірантів і молодих учених з міжнародною участю ХПС-2017 «Хімічні проблеми сьогодення». – Вінниця, 2017. – С. 187.

26. Bardadym Yu., Sporyagin E. The influence of magnetic field on the structure and properties epoxy composites // IX International Research and Practice Conference «Nanotechnology and nanomaterials» NANO-2017. – Chernivtsi, 2017 – p. 129.

27. Bardadym Yu., Sporyagin E. The influence of electric field on the structure epoxy composites // IX Міжнародна конференція з хімії Київ – Тулуза (ІСКТ – 9). – Київ, 2017 – С. 266.

28. Bardadym Yu., Sporyagin E. The influence of electric field on the structure of polymer composites // 18 Міжнародна конференція студентів і аспірантів «Сучасні проблеми хімії». – Київ, 2017 – p. 152.

29. Bardadym Yu., Sporyagin E. The influence of the constant physical fields on structure of polymer composites with cadmium oxide and polyaniline // 7th International Conference Nanomaterials: Application and Properties. – Zatoka, 2017 – p. 03NNSA13-1 – 03NNSA13-4.

30. Bardadym Yu., Sporyagin E. The influence of constant physical fields on structure and properties of epoxy composites // 2017 IEEE International Young Scientists forum on applied physics and engineering. – Lviv, 2017 – p. 339 – 342.

ДОДАТОК Б

**Акт результатів промислових випробувань композиційних матеріалів
(фран. і укр. мовами)**

«Approuver»
propriétaire-directeur de «Eurodeal»
Galivel Nicolas
«20» octobre 2017 p.

Un acte

**des résultats des essais industriels de matériaux composites développés par
Bardadym Yuliia Volodymyrivna lors de sa thèse de travail pour l'obtention d'un
diplôme scientifique du candidat des sciences techniques**

La commission se compose de: le propriétaire - directeur Galivel N. "Eurodeal", D. Sc., professeur du département de chimie et de la technologie chimique des composés de haut poids moléculaire de Université nationale de Dnipro nommé d'après Oles Gonchar Sporyagin E. O. fait cet acte de résultats de tests industriels matériaux composites polymères avec des oxydes métalliques et de la polyaniline. Les matériaux composites ont été usinés avec des champs magnétiques ou électriques pour améliorer la structure régulière et pour obtenir une meilleure répartition de la charge dispersée.

Les tests ont prouvé que ces matériaux composites ont un très faible retrait, une très faible absorption d'eau (moins de 0,5%), une faible viscosité et un temps de durcissement contrôlé. Les produits en bois avec de tels revêtements composites peuvent supporter des charges lourdes, une température élevée et l'action de produits chimiques actifs, ainsi qu'après durcissement, n'émettent pas de composants toxiques. Ce revêtement est compatible avec la plupart des types de bois, ce qui vous permet d'obtenir une surface lisse idéale et des possibilités illimitées de solutions de conception et de protection à long terme des produits (jusqu'à 20 ans à partir des données d'expérimentation).

Ainsi, les matériaux composites développés sont prometteurs et peuvent être utilisés comme une variété de revêtements ou comme matières premières pour une variété de produits utilisés dans diverses industries.

EURODEAL

Nicolas Galivel
tel. +48 517 317 722
ul. Dąbrowski 8/1 m.9, 57-300 Kłodzko
NIP PL 683-185-96-34 • REGON 363975507

Les membres de la Commission:



Galivel Nicolas



Sporyagin Edward

Продовження ДОДАТКА Б

«Затверджую»
власник-директор «Eurodeal»
Галівел Н.
«20» жовтня 2017 р.

Акт

**результатів промислових випробувань композиційних матеріалів,
розроблених Бардадим Юлією Володимирівною при виконанні нею
дисертаційної роботи на здобуття наукового ступеня кандидата технічних
наук**

Комісія у складі: власник – директор Галівел Н. «Eurodeal», д.т.н., професора кафедри хімії та хімічної технології високомолекулярних сполук Дніпровського національного університету ім. О. Гончара Спорягін Е. О., склали цей акт результатів промислових випробувань полімерних композиційних матеріалів наповнених оксидами металів і поліаніліном. Композиційні матеріали були оброблені магнітним або електричним полями для покращення регулярної структури і досягнення кращого розподілу дисперсного наповнювача.

Випробування довели, що дані композиційні матеріали мають вкрай малу усадку, дуже низьке водопоглинання (менше 0,5%), низьку в'язкість і контрольований час тверднення. Дерев'яні вироби, що мають таке композиційне покриття здатні витримувати сильні навантаження, високу температуру і дію активних хімічних речовин, а також після тверднення не виділяти токсичних компонентів. Це покриття сумісне із більшістю видів деревини, що дає змогу отримати ідеальну гладку поверхню і необмежені можливості для дизайнерських рішень і довготривалий захист виробів (до 20 років за даними експериментів).

Таким чином, розроблені композиційні матеріали є перспективними і можуть використовуватися як різноманітні покриття або бути сировиною для різноманітних виробів, що застосовуються у різних галузях промисловості.

Члени комісії:




Галівел Н. (Galivel N.)

Спорягін Е. О.

EURODEAL
Nicolas Galivel
+48 517 317 722
ul. Dąbrowski 8/1 m. 9, 57-300 Kłodzko
NIP PL 883-185-96-34 • REGON 363975507

ДОДАТОК В

Акт впровадження в навчальний процес матеріалів кандидатської дисертації

ЗАТВЕРДЖЕНО
Ректор ДНУ ім. О. Гончара
М.В. Поляков
(підпис) (ініціали та прізвище)
« » 2018 року



АКТ

впровадження в навчальний процес матеріалів кандидатської дисертації Бардадим Юлії Володимирівни, молодшого наукового співробітника відділу модифікації полімерів Інституту хімії високомолекулярних сполук НАН України

Даним актом затверджується, що результати дисертаційної роботи Бардадим Юлії Володимирівни, яка представлена на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.06 – Технологія полімерних та композиційних матеріалів, впроваджено в навчальний процес кафедри хімії та хімічної технології високомолекулярних сполук хімічного факультету Дніпровського національного університету ім. Олеса Гончара під час викладання дисциплін:

«Теоретичні основи та технологія виробництва полімерних композиційних матеріалів» з галузі знань 16 – хімічна та біоінженерія (бакалаври);
«Технологія та обладнання переробки пластмас» (магістри) за спеціальністю 161 – хімічні технології та інженерія.

До практичних занять включено матеріали дисертаційної роботи Бардадим Ю.В., які висвітлюють результати проведених теоретичних та експериментальних досліджень впливу магнітного або електричного полів на епоксидні композиційні матеріали. Результати досліджень можуть бути застосовані під час розробці нових складів полімерних композицій.

Декан хімічного
факультету

(підпис)

В.Ф. Варгалюк
(ініціали та прізвище)

Завідувач кафедри хімії
та хімічної технології
ВМС

(підпис)

К.С. Варлан
(ініціали та прізвище)

Професор кафедри хімії
та хімічної технології
ВМС

(підпис)

Е.О. Спорягін
(ініціали та прізвище)