

4. Антоновский В.Л. Органические перекисные инициаторы. М.: Химия, 1972. – 448 с.
5. Mair R.D., Graupner A.J. Determination of Organic Peroxides by Iodine Liberation Procedures // Anal. Chem., 1964, Vol. 36, №1. P. 194-204.
6. Браун Д., Шердрон Г., Керн В. Практическое руководство по синтезу и исследованию свойств полимеров. М.: Химия, 1976. – 256 с.
7. Степин С.Г., Степина О.С. Дилатометрический метод контроля качества пероксидов // Материалы конференции. Разработка импортозамещающих технологий и материалов в химической промышленности. Материалы конференции. Минск, 1999. С. 371-373.
8. Багдасарьян Х.С. Теория радикальной полимеризации. М.: Наука, 1966. – 300 с.
9. Оудиан Дж. Основы химии полимеров. М.: Мир, 1974. – 614 с.
10. Степин С.Г. Кинетические закономерности окисления 1-фенил-4-пентен-1-ин-3-ола // Веснік ВДУ, 1999, №3(13). С.60-65.

S U M M A R Y

The initiating activity of accelerants of unsaturated polyesters resins hardening in the processes of styrene and methyl methacrylate polymerization was studied by means of dilatometric method.

Поступила в редакцию 10.01.2001

УДК 539.4.015.2 : 678.01

И.О. Деликатная, В.К. Слабин, В.А. Смуругов

Оценка энергетики межфазного взаимодействия в волокнистых композитах методом электронного парамагнитного резонанса

При разработке и создании композиционных материалов особое внимание уделяется исследованию и учёту процессов, происходящих на границах раздела фаз, изучению межфазного взаимодействия и его влияния на структуру и свойства граничных слоёв компонентов, на эксплуатационные характеристики композита [1, 2]. Значительный интерес представляют оценки адгезионного взаимодействия в системах наполнитель – связующее. Перспективным является применение для этих целей радиоспектроскопии электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) с использованием стабильных радикалов, позволяющее изучать разнообразные процессы в полимерах и жидкостях, сопровождающиеся изменением кинетической подвижности и гибкости макромолекул [3-5].

Применение стабильных радикалов для изучения молекулярных процессов в полимерах и жидкостях основано на анализе интенсивности вращательных движений молекул радикала, помещенных в исследуемую среду. Стабильные радикалы вводят в изучаемую среду либо из газовой фазы, либо из соответствующих растворов. Молекулы радикала, имея незначительные размеры (0,3-1нм), легко диффундируют в объём материала и, испытывая соударения со стороны его молекул, приобретают вращательную подвижность. Интенсивность последней определяется структурой материала и подвижностью его молекул.

На основании теории [3], связывающей форму сигналов ЭПР с вращательной подвижностью молекул стабильного радикала, время корреляции τ определяли по формуле

$$\tau = 6,65 \cdot \Delta H_+ (\sqrt{I_+ / I_-} - 1) \cdot 10^{-10} \text{ с,}$$

где ΔH_+ – ширина компоненты спектра, расположенной в слабом поле; I_+ , I_- – интенсивности крайних компонент в слабом и сильном полях соответственно. Время корреляции имеет смысл промежутка времени между двумя переориентациями молекулы стабильного радикала на угол $\pi/2$ и зависит от интенсивности молекулярных движений той среды, в которую радикал помещён.

Ранее [6-8] стабильные радикалы были использованы для изучения влияния твёрдой поверхности на молекулярную подвижность в граничных слоях полимеров и жидкостей. Там же показано, что твёрдая подложка в зависимости от её природы и свойств обуславливает как затормаживание молекулярных движений в граничных слоях полимеров, так и их интенсификацию. Характер влияния подложки на граничные слои жидкостей (смазочных масел) в зависимости от расстояния может в отдельных случаях меняться на противоположный – интенсификация молекулярных движений вблизи подложки (до 5 мкм) и затормаживание на больших удалениях.

В настоящей работе метод радиоспектроскопии ЭПР применен для оценки характера и закономерности изменения молекулярной подвижности связующего в зависимости от природы волокнистого наполнителя и модифицирования его поверхности.

В качестве связующего композиционных систем использовали раствор сополимера тетрафторэтилена с винилиденфторидом (Ф-42) в ацетоне (массовая доля сополимера 10%), в который был введён стабильный радикал 2,2,6,6-тетраметил-4-оксипиперидин-1-оксил в таком количестве, чтобы его концентрация в плёнках Ф-42 (после испарения растворителя) составляла 10^{16} - 10^{17} спин/см³.

В качестве наполнителей использовали стекловолокно, поли-м-фенилензофталамидное волокно фенилон и капроновое волокно. Наполнители опускали в раствор сополимера, извлекали и сушили при комнатной температуре до полного испарения растворителя. Толщину сформированной на волокне плёнки Ф-42 оценивали по изменению массы: она составляла 2÷5 мкм.

Спектры ЭПР регистрировали на радиоспектрометре РЭ-1306 в интервале температур 290÷450 К (заданную температуру поддерживали с точностью ± 2 К). Расчёт времени корреляции проводили для той температурной области, в которой вращательные движения радикала являются быстрыми (верхняя граница соответствует времени $\tau = 2 \cdot 10^{-9}$ с) и спектры ЭПР представляют собой хорошо разрешенные триплеты. Ошибка определения времени корреляции составляла не более 11%.

На рис. 1 представлены спектры ЭПР стабильного радикала в плёнке Ф-42, контактирующей при комнатной температуре с поверхностью волокон. Для сравнения приведён спектр ЭПР стабильного радикала в свободной плёнке Ф-42 (1). Свободная плёнка толщиной 5-10 мкм была сформирована на рамке из полиэтилена (в отсутствие подложки).

Спектр ЭПР свободной плёнки Ф-42 представляет собой суперпозицию двух спектров с различными временами корреляции, характеризующими быстрые и медленные вращения радикала (компоненты А и В соответственно).

Сравнение спектров, например 1 и 2, показывает, что контактирование пленки Ф-42 с поверхностью волокна фенилон вызвало изменение (в частности, привело к росту) соотношения между интенсивностями компонент А и В, что может свидетельствовать о затормаживании молекулярных движений в

Ф-42 под действием поверхности волокна. Почти полное исчезновение компоненты А в спектре пленки Ф-42, контактирующей с капроновым волокном (спектр 3), также свидетельствует о затормаживании молекулярных колебаний в пленке под действием волокнистого наполнителя. При контакте пленки Ф-42 со стекловолком происходит некоторая интенсификация молекулярных движений в спектре ЭПР наблюдается увеличение интенсивности компоненты А и незначительное снижение интенсивности компоненты В. Таким образом, в зависимости от природы волокна межфазное взаимодействие может вызывать как затормаживание молекулярных колебаний в граничном слое связующего, так и их интенсификацию.

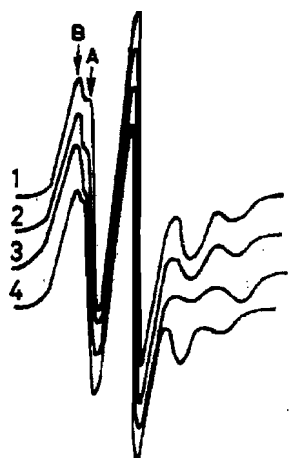


Рис. 1

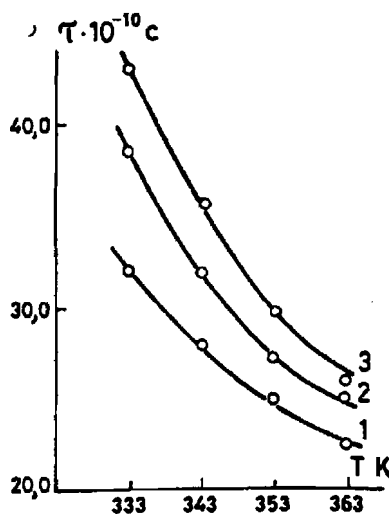


Рис.2

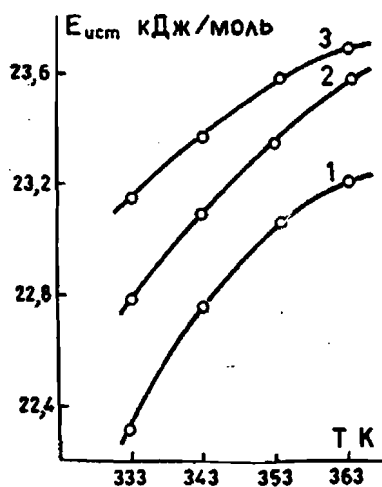


Рис.3

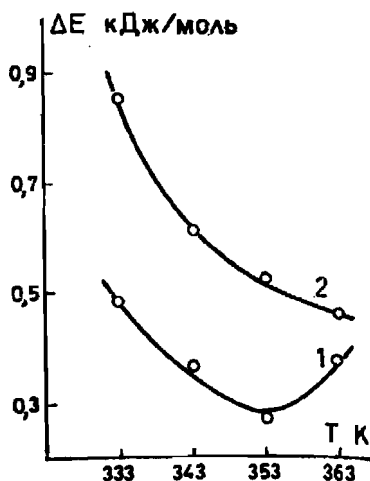


Рис.4

Температурные зависимости времени корреляции радикала в плёнках Ф-42 представлены на рис. 2. Видно, что контактирование плёнки Ф-42 с волокном фенилон действительно обуславливает затормаживание молекулярных движений в материале, и это наблюдается во всём исследованном температурном интервале. Химическая обработка волокна фенилон с целью усиления его адгезии к связующему способствует, как видно из рисунка, еще большему затормаживанию молекулярных движений. Обработку волокон проводили раствором поливинилового спирта, содержащего меркаптоамин.

Интенсивность межфазного взаимодействия связующего и поверхности волокна оценивали по степени изменения энергии активации сегментальных движений, расчёт которой следует из уравнения Аррениуса $\tau = \tau_0 \exp(E_a/RT)$, описывающего зависимость времени корреляции радикала в плёнках Ф-42 от температуры. Используя экспериментальные результаты, можно найти значения входящих в это уравнение предэкспоненциального множителя τ_0 и параметра E_a , определяемого как эффективная энергия активации сегментальных движений.

Для анализа изменений энергетического состояния макромолекул в граничных слоях Ф-42 использовали значения истинной энергии активации, которая определялась при значении предэкспоненты $\tau_0 = 1 \times 10^{-12}$ с. Температурные зависимости истинной энергии активации сегментальных движений в плёнках Ф-42 приведены на рис. 3. Видно, что контактирование Ф-42 с поверхностью волокна, сопровождающееся затормаживанием молекулярных движений, вызывает рост энергии активации. Изменение энергии активации сегментальных движений в плёнке Ф-42 происходит в результате её межфазного взаимодействия с поверхностью волокна. Интенсивность этого взаимодействия, по-видимому, можно оценивать по степени изменения энергии активации сегментальных движений, т.е. по величине $\Delta E = E_{\text{ист.к}} - E_{\text{ист.св}}$, где $E_{\text{ист.св}}$ – энергия активации в свободной плёнке Ф-42, $E_{\text{ист.к}}$ – энергия активации в плёнке Ф-42, контактирующей с волокном. Значения ΔE и её зависимость от температуры приведены на рис.4. Расчёт показывает, что от поверхности волокна фенилон связующему была передана энергия порядка $0,3 \div 0,5$ кДж/моль (при температурах $333 \div 363$ К). Она была затрачена на затормаживание молекулярных движений. Со стороны химически модифицированного волокна воздействие было более сильным, для этого температурного диапазона переданная энергия составляет $0,5 \div 0,9$ кДж/моль. Естественно, что молекулы, находящиеся ближе к подложке, получили энергии больше, более удалённые – меньше. То есть, усиление адгезии связующего к волокнам фенилон, достигнутое за счет химической обработки последнего, приводит еще к большему затормаживанию молекулярных движений в связующем. Отметим, что по данным спектроскопии ядерного магнитного резонанса [9] энергия межмолекулярного взаимодействия в полимерах составляет $6 \div 11$ кДж/моль.

Для экспериментальной оценки величины адгезии связующего к волокну фенилон проводили фрикционные испытания по схеме вал (связующее) – гибкая нить и находили зависимость силы трения от нагрузки. Из экспериментальных данных, если их пересчитать на площадь контакта, следует, что прочность сцепления связующего с волокнами составляет $100 \div 200$ Н/м², при шероховатости поверхности вала $R_a \cong 0,02 \div 0,03$ мкм это соответствует значениям константы Гамакера $A = (0,5 \div 1,8) \times 10^{-19}$ Дж и совпадает по порядку величин с теоретическими оценками, полученными на основе общей теории молекулярных ван-дер-ваальсовых сил [10].

Таким образом, применение радиоспектроскопии электронного парамагнитного резонанса с использованием стабильных нитроксильных радикалов позволяет изучать процессы, происходящие в композите в граничных слоях

связующего, и оценивать энергетику межфазного взаимодействия в волокнистых композиционных материалах.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Липатов Ю.С.* Физическая химия наполненных полимеров. М., 1977. – 304 с.
2. *Плюдеман Э.* Композиционные материалы. Т.6. Поверхности раздела в полимерных композитах. М., 1976. – 296 с.
3. *Кузнецов А.Н.* Метод спинового зонда. М., 1976. – 212 с.
4. *Стрюков В.Б., Розанцев Э.Г.* Исследование методом ЭПР вращательной подвижности иминоксильного радикала внутри полимеров // ВМС. Сер.А., 1968. Т.10. №3. С. 626-632.
5. *Вассерман А.М., Коварский А.Л., Нейман М.Б., Бучаченко А.Л.* Изучение молекулярных движений в жидкостях и полимерах методом парамагнитного зонда // ВМС. Сер.Б., 1970. Т.11. С. 295-312.
6. *Смуругов В.А., Деликатная И.О.* Исследование энергетического состояния макромолекул в граничных слоях адгезионно-контактирующих полимеров // Весці АН БССР. Сер. фіз.-тэхн. навук., 1987, №4. С.37-41.
7. *Савкин В.Г., Смуругов В.А., Деликатная И.О.* Изучение молекулярной подвижности в полимерах при их контактном взаимодействии // Докл. АН БССР, 1984. Т.28, № 4. С. 340-343.
8. *Смуругов В.А., Деликатная И.О.* О структурировании тонких смазочных слоев на поверхностях полимеров // Трение и износ, 1983. Т.4, № 6. С.1108-1110.
9. *Жиженьков В.В., Егоров Е.А.* Оценка энергии межмолекулярного взаимодействия по данным ЯМР // ВМС. Сер. Б., 1977. Т.19, №7. С. 506-510.
10. *Деликатная И.О., Смуругов В.А., Слабин В.К.* Исследование адгезии на межфазных границах в композитах // Композиционные материалы в машиностроении. Тез. докл. обл. науч.-практ. семинара, окт. 1989 г. Тернополь, 1989. С. 99-101.

S U M M A R Y

Energetic parameters of interfacial interaction between polymer matrix (copolymer of tetrafluoroethylene and vinylidene fluoride) and fibrous filler (glass, poly-meta-phenyleneisophthalamide, and poly-ε-caproamide) have been evaluated by mixing stable nitroxyl radical 2,2,6,6-tetramethyl-4-oxypiperidine-1-oxyl additive followed by the electron spin resonance application, spectral analysis, and frictional test.

Поступила в редакцию 17.01.2001