

Міністерство освіти і науки України

Луцький національний технічний університет
Факультет митної справи, матеріалів та технологій

Кафедра матеріалознавства

КВАЛІФІКАЦІЙНА РОБОТА
ЗА СТУПЕНЕМ ВИЩОЇ ОСВІТИ «МАГІСТР»

**Розробка склопластиків на основі модифікованих
епоксиолімерів / Development of fiberglass based
on modified epoxy polymers**

спеціальність 132 Матеріалознавство

освітня програма «Матеріалознавство»

Виконав: здобувач вищої освіти
групи Мм-21

Зорич Андрій Олегович

(підпис)

Керівник:

к.т.н., професор

Кашицький Віталій Павлович

(підпис)

Кваліфікаційну роботу

допущено до захисту

«__» _____ 2025 р.

Гарант освітньої програми:

к.т.н., доцент

Мельничук Микола Дмитрович

(підпис)

Луцьк – 2025 року

ЛУЦЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

Факультет митної справи, матеріалів та технологій

Кафедра матеріалознавства

Ступінь вищої освіти: магістр

Галузь знань: 13 Механічна інженерія

Спеціальність: 132 Матеріалознавство

Освітня програма: Матеріалознавство

ЗАТВЕРДЖУЮ

Завідувач кафедри

Імбирович Н.Ю.

“___” _____ 20__ року

З А В Д А Н Н Я НА КВАЛІФІКАЦІЙНУ РОБОТУ ЗДОБУВАЧУ ВИЩОЇ ОСВІТИ

Зоричу Андрію Олеговичу

(прізвище, ім'я, по батькові)

1. Тема роботи Розробка склопластиків на основі модифікованих епоксиполімерів

керівник роботи Кашицький В.П., к.т.н., професор,
(прізвище, ім'я, по батькові, науковий ступінь, вчене звання)

затверджені наказом вищого навчального закладу від “05” 06. 2025 р. № 282/01-02

2. Строк подання здобувачем вищої освіти кваліфікаційної роботи
«06» грудня 2025 р.

3. Вихідні дані до роботи літературні джерела, властивості вихідних матеріалів,
методи досліджень властивостей матеріалів

4. Зміст розрахунково-пояснювальної записки (перелік питань, які потрібно розробити) Вступ, 1. Огляд технічної літератури, 2. Матеріали та методики досліджень, 3. Властивості модифікованих епоксиполімерів, Висновки, Список використаних джерел, Додатки

5. Перелік графічного матеріалу (з точним зазначенням обов'язкових креслень)

1. Мета та завдання роботи (1 л. ф. А4);

2. Методики досліджень (1 л. ф. А4);

3. Формування зразків (1 л. ф. А4);

4. Міцність на стискання (1 л. ф. А4);

5. Ударна міцність(1 л. ф. А4);

6. Вміст гель-фракції (1 л. ф. А4);

7. Формування структури (2 л. ф. А4);

8. Характер руйнування (1 л. ф. А4);

9. Висновки (1 л. ф. А4).

АНОТАЦІЯ

Зорич А.О. Розробка склопластиків на основі модифікованих епоксиполімерів. Рукопис.

Кваліфікаційна робота магістра ОП «Матеріалознавство» спеціальності 132 Матеріалознавство. Луцький національний технічний університет. Луцьк, 2025.

Кваліфікаційна робота магістра складається з вступу, трьох розділів, висновків, списку використаних джерел, додатків.

В роботі представлено аналіз літературних джерел, що дозволяє оцінити ступінь використання епоксидних полімерів у виробничих процесах, а також особливості модифікування епоксидних смол з врахуванням сумісності компонентів полімерної матриці.

В роботі подано характеристику компонентів у вихідному стані, описано методики дослідження фізико-механічних властивостей модифікованих епоксиполімерів та представлено технологію формування епоксиполімерних зразків. Досліджено вплив вмісту розчиненого поліметилметакрилату в епоксидній матриці на фізико-механічні характеристики модифікованих епоксиполімерів.

Магістерська робота складається з графічної частини та пояснювальної записки.

Пояснювальна записка містить 50 сторінок формату А4, 13 рисунків та 34 літературних джерела. Графічна частина містить 10 листів формату А4 у додатку А.

Ключові слова: поліметилметакрилат, термічна обробка, структура полімерної матриці, вміст гель-фракції, ударна міцність.

					MP 0325.00.000 ПЗ			
Зм.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата				
Розробив	Зорич				Розробка склопластиків на основі модифікованих епоксиполімерів	Літ.	Арк.	Аркушів
Перевірив	Кашицький						3	50
Н.контр	Мисковець					ЛНТУ, кафедра матеріалознавства, гр. Мм-21		
Затв.	Імбірович							

ANNOTATION

Zorych A.O. Development of fiberglass based on modified epoxy polymers. Manuscript.

Master's qualification work of EP "Materials Science" specialty 132 Materials Science. Lutsk National Technical University. Lutsk, 2025.

Master's qualification work consists of an introduction, three chapters, conclusions, a list of used sources, and appendix.

The paper presents an analysis of literary sources, which allows assessing the degree of use of epoxy polymers in production processes, as well as the features of modifying epoxy resins taking into account the compatibility of the components of the polymer matrix.

The paper presents a characteristic of the components in the initial state, describes the methods for studying the physical and mechanical properties of modified epoxy polymers, and presents the technology for forming epoxy polymer samples. The influence of the content of dissolved polymethyl methacrylate in the epoxy matrix on the physical and mechanical characteristics of modified epoxy polymers is studied.

The master's thesis consists of a graphic part and an explanatory note.

The explanatory note contains 50 pages of A4 format, 13 figures and 34 literary sources. The graphic part contains 10 sheets of A4 format in Appendix A.

Keywords: polymethyl methacrylate, heat treatment, polymer matrix structure, gel fraction content, impact strength.

					MP 0325.00.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		4

ЗМІСТ

ВСТУП.....	6
РОЗДІЛ 1 ОГЛЯД ТЕХНІЧНОЇ ЛІТЕРАТУРИ.....	7
1.1. Характеристика матричних епоксиполімерних матеріалів.....	7
1.2. Механізми модифікації епоксидних композиції термопластичними полімерами.....	9
1.4. Висновки і постановка задач досліджень.....	20
РОЗДІЛ 2 МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИКИ ДОСЛІДЖЕНЬ.....	23
2.1. Характеристика досліджуваних матеріалів.....	23
2.2. Методи дослідження фізико-механічних властивостей	32
2.3. Технологія формування епоксиполімерних зразків.....	34
РОЗДІЛ 3 ВЛАСТИВОСТІ МОДИФІКОВАНИХ ЕПОКСИПОЛІМЕРІВ..	38
3.1. Дослідження фізико-механічних характеристик епоксиполімерів.....	38
3.2. Аналіз структури та характеру руйнувань модифікованих епоксиполімерів.....	42
ВИСНОВКИ.....	46
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	47
Додатки	

					MP 0325.00.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		5

ВСТУП

У сучасному світі вироби з пластмас та інших полімерних матеріалів застосовуються в багатьох сферах нашого життя, що пов'язано з високою технологічністю та розвинутою сировинною базою, а також широким комплексом фізико-механічних та експлуатаційних властивостей. Епоксидні смоли є одним з найважливіших класів термореактивних полімерів. Ці полімери мають багато корисних властивостей, включаючи високу міцність на розрив і модуль пружності, відмінну хімічну та корозійну стійкість і добру розмірну стабільність. Отже, ці матеріали широко використовуються для багатьох важливих застосувань, таких як покриття, конструкційні клеї, армовані пластики та матричні смоли для передових композитних матеріалів. Зшиті полімери за своєю суттю крихкі та мають обмежене застосування, що вимагають високої ударної міцності на розрив або навіть термоциклічної стійкості. В останні роки введення еластомерних модифікаторів стало успішним засобом підвищення міцності на розрив крихких матеріалів.

Зростання практичного застосування головним чином стимулюється кращими властивостями модифікованих полімерів у порівнянні з полімерними матеріалами, що використовуються досі. На світовому ринку полімерів найбільше виробництво стосується термопластів, тому модифікація їх властивостей стала однією з найважливіших дослідницьких задач у галузі хімії та технології полімерів, а також матеріалознавства.

					MP 0325.00.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		6

РОЗДІЛ 1

ОГЛЯД ТЕХНІЧНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1.1. Характеристика матричних епоксиполімерних матеріалів

Епоксидна смола – це полімер, що містить дві або більше епоксидних груп, переважно органічних сполук, таких як ароматичні вуглеводні, здатний до утворення термореактивних пластиків шляхом реакції розкриття кільця епоксидних груп. Епоксидна смола має такі переваги: висока адгезійна міцність, мала усадка та висока технологічність формування виробів. Коли епоксидна смола затвердіває, полярні групи з високою активністю змушують молекули смоли хімічно реагувати з межею розділу, і смола затвердіває, утворюючи тривимірну сітчасту зшиту структуру, а самі молекули мають певну когезійну силу, що забезпечує високу міцність склеювання затверділих продуктів [1].

Крім того, епоксидна смола має добру адгезію з більшістю металів та неметалів, а її міцність склеювання з багатьма неметалевими матеріалами часто перевищує міцність самого матеріалу, тому епоксидну смолу часто використовують як матрицю композитних матеріалів. Мала усадка під час затвердіння визначається наявністю малих молекул у реакції затвердіння, що впливає на усадку близько 1...2%. Таким чином, вироби з епоксидної смоли є розмірно стабільними та нелегко пошкоджуються розтріскуванням під час фактичного використання. Висока стабільність, відсутність схильних до зносу компонентів, тривалий термін служби, затверділі вироби мають щільну тривимірну мережу з хорошою хімічною стабільністю. Висока механічна міцність затверділих епоксидних полімерів визначається щільною тривимірною зшитою структурою та високою когезією. Відмінна електроізоляція, після затверділих епоксидних полімерів визначається також

					MP 0325.00.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		7

щільноюю структурою, а також епоксидні олимери не містять вільних іонів та мають низьке водопоглинання [2].

Епоксидна смола та її композитні матеріали можуть бути використані для виготовлення покриттів на основі розчинників, без розчинників, порошкових та водних покриттів, які широко використовуються в антикорозійних, морських покриттях, електроізоляції та інших галузях [3]. За винятком неполярних пластмас, таких як олефіни, епоксидна смола може зв'язуватися з різними металами та неметалевими матеріалами. Для електронної упаковки та електротехнічних матеріалів: епоксидні олимери мають добру електроізоляцію, термостійкість, діелектричні властивості та герметичність і широко використовуються в ізоляції та упаковці електронних пристроїв та друкованих плат, а також можуть бути додані до кераміки для підвищення їх теплопровідності. Епоксидна смола має добру адгезію та механічні властивості, а також здатність змішуватися з іншими олигомерами та полімерами, що дозволяє модифікувати епоксидну смолу для досягнення кращих характеристик. Цю властивість епоксидних смол часто використовують для отримання матриць композитних матеріалів [4].

Склопластики на основі епоксидних смол, які мають добрі механічні характеристики, технологічність, хімічну стійкість та доступну вартість, часто використовуються для виготовлення розглянутих конструкцій. Наявні успішні приклади реалізації газовивідних каналів з епоксидних склопластиків обмежені тривалою експлуатацією за температур не вище 120...130 °С, і багато промислових підприємств зацікавлені в тривалій експлуатації газовивідних каналів з полімерних композитних матеріалів за температур не менше 180...200 °С. Слід зазначити, що вартість композитів не повинна суттєво зростати, щоб конструкція залишалася економічно ефективною. Саме тому доцільно оцінити можливість їх виробництва з поширених і відносно недорогих видів полімерних зв'язуючих речовин, таких як епоксидні смоли гарячого затвердіння з ангідридним затверджувачем. Для розробки

					MP 0325.00.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		8

конструкції газовідвідних каналів нового покоління необхідно, перш за все, забезпечити створення композитних або гібридних матеріалів, які можуть експлуатуватися протягом тривалого часу за температур до 180...200 °С, зберігаючи при цьому хороші механічні властивості (міцність і жорсткість) та залишаючись економічно ефективними для будівельної галузі [5].

В дослідженнях переважно розглядається фазова рівновага вихідних епоксидних сумішей з вмістом термопластів, їх процеси затвердіння, структура та фізико-механічні властивості сумішей. Автори рідко пов'язують властивості волокнистих композитів з властивостями та структурою матриць на основі епоксидних сумішей, модифікованих жорстколанцюговими термопластами. Слід зазначити, що умови приготування та випробувань модифікатори впливають на фізико-механічні характеристики полімерів та армованих пластмас, тому важливо підтримувати ці умови постійними (умови змішування, склад компонентів, режими температурно-часового затвердіння та охолодження, форму та розмір зразка, швидкість навантаження тощо). Цього можна досягти лише за допомогою ретельно проведених експериментів у лабораторних умовах. Криві кореляції, побудовані на основі даних з різних джерел, можуть бути досить сумнівними [6, 7].

1.2. Механізми модифікації епоксидних композиції термопластичними полімерами

Епоксидні смоли часто модифікують термопластами з метою покращення властивостей [8]. Підвищення температури склування отриманих матеріалів значно розширює застосування виробів на основі епоксидних смол у різних конструкціях. Вплив термопластичного модифікатора на температуру склування твердої епоксидної смоли неоднозначно і залежить від особливостей перебігу процесу затвердіння. Якщо термопластичний модифікатор виділяється в процесі затвердіння в окрему фазу і при цьому має

					MP 0325.00.000 ПЗ	Арк.
						9
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

меншу температуру склювання, ніж чиста затверджена смола, то це призводить до зниження теплостійкості кінцевого виробу. Можливий варіант, коли система епоксидна смола – термопласт залишається гомогенною навіть після затвердіння тоді теплостійкість такої системи може підвищуватися через підвищену температуру склювання самого термопластичного модифікатора.

Вважається, що фазово розділені частинки гуми діють як центри концентрації напружень, таким чином ініціюючи енергопоглинаючі "процеси зміцнення", такі як утворення тріщин та смуг зсуву. Ця технологія була застосована до епоксидних смол шляхом використання низькомолекулярних рідких кополімерів бутадієну та акрилонітрилу, що мають карбоксильні (CTBN) або амінні (ATBN) реакційні кінцеві групи. Інші еластомерні модифікатори, що були вивчені, включають акрилатні еластомери [8], полі(оксипропіленові аміни) та полісилоксанові кополімери. Значення в'язкості розриву з модифікованих гумою епоксидних сіток у деяких випадках значно вищі, ніж для немодифікованих матеріалів. Механізм розсіювання енергії для зшитих епоксидних сіток відрізняється від механізму для лінійних гумових зміцнених термопластів та інженерних полімерів [9].

За молекулярної маси понад 30 000, приблизно критичній молекулярній масі, у зламаних зразках спостерігалось розтріскування. Однак розтріскування не було важливим у зламаних зразках при нижчих молекулярних масах, де спостерігалась лише локальна деформація зсуву. Тому мало ймовірно, що сильно зшиті епоксидні полімери утворюють розтріскування, і єдиним можливим механізмом поглинання енергії є локалізація пластичної деформації.

Сьогодні найбільш прийнята теорія включає основні процеси деформації та їх взаємодію з диспергованими частинками. Один процес включає розширення або утворення пустот на частинці або її межі розділу, що виникає внаслідок тривісного напруження перед вершиною тріщини, а також напружень, викликаних присутністю частинок. Другий процес включає

					MP 0325.00.000 ПЗ	Арк.
						10
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

ініціювання зсувних деформацій на екваторі частинок, де напруження є найбільшими [10].

Покращення в'язкості розриву шляхом додавання модифікатора гуми відбувається за рахунок об'ємних властивостей (тобто модуля). Це не несподівано, оскільки модуль модифікатора набагато нижчий, ніж у матриці.

В принципі, використання твердих або жорстких частинок може ініціювати деякі механізми поглинання енергії, доступні для термореактивних матеріалів. Хоча є кілька прикладів зміцнення крихких матеріалів жорсткими частинками, існує багато проблем, пов'язаних з цими системами. Цілком можливо, що погана міжшарова адгезія між частинкою та матрицею, а також крихка природа неорганічного скла спричинили зниження ударної в'язкості. Подібні ефекти також спостерігалися як у епоксидних, так і в поліефірних смолах. Спостереження, що жорсткі частинки не такі ефективні, як гумові наповнювачі, для підвищення в'язкості, також може бути пов'язане з нездатністю жорсткої частинки охопити та стабілізувати структуру [11].

Інші дослідження показали, що епоксидні смоли, наповнені жорсткими частинками, дійсно демонструють покращення в'язкості розтріскування. Однак це покращення значною мірою залежить від розміру частинок та адгезії. Припускають, що основний механізм поглинання енергії включає так зване «закріплення тріщин». Коли тріщина наближається до шару жорстких частинок, фронт тріщини «закріплюється», можливо, через розвиток достатньої адгезії між частинкою та матрицею. Тріщина потім «вигинається», створюючи нову площу поверхні перед розтріскуванням. Як правило, повідомляється про смуги на поверхні розтріскування там, де могло виникнути закріплення [12].

Полімерні матриці на основі термопластів або термореактивних пластмас часто модифікуються як нерозчинними дисперсними та/або волокнистими наповнювачами, так і термопластами, які розчиняються на стадії змішування. У термореактивних матрицях, які модифіковані

					MP 0325.00.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		11

термопластами, в результаті затвердіння можуть утворюватися різні гетерогенні структури, які впливають на комплекс властивостей полімерних композитних матеріалів [13].

Покращення механічних та теплофізичних властивостей полімерних композитів викликає великий інтерес у дослідженнях та промисловості. Розробка реакційних зв'язуючих речовин з жорстколанцюговими термостійкими термопластами, такими як полісульфони, ароматичні поліаміди та поліефіріміди, є одним із перспективних напрямків досліджень.

Введення модифікатора впливає на весь комплекс властивостей зв'язуючого на всіх етапах технологічного процесу. Тому, щоб створити композити із заданими властивостями, необхідно дослідити вплив модифікатора на властивості зв'язуючого до та після затвердіння, а також під час формування фазової структури під час затвердіння.

Для рідких композицій необхідно знати, як модифікатор впливає на температурно-часову залежність в'язкості, оскільки в'язкість значною мірою визначає технологічну ефективність матричного матеріалу, його термін служби та змочувальну здатність волокнистого наповнювача. Крім того, зміни в'язкості вказують на зміни в структурі системи, які пов'язані з утворенням гетерогенних композицій у матриці [14].

Матрична структура формується під час затвердіння, коли може відбуватися фазове розділення початково однорідних сумішей. Також структура визначає фізико-механічні властивості та механізми розділення затверділих матриць та армованих пластмас на їх основі. Тому необхідно дослідити вплив кількості введеного модифікатора на структуру та морфологію затверділих полімерів.

Для затверділих епоксидних сумішей з вмістом термопластів та армованих пластмас на їх основі важливо встановити, як змінюються фізико-механічні властивості в результаті додавання модифікатора. Кореляційні криві для характеристик «композит-матриця», які вказують, як слід модифікувати

					MP 0325.00.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		12

матрицю для створення матеріалу із заданими властивостями, можна побудувати використовуючи концентраційні залежності фізико-механічних властивостей матриць та композитів [15].

Термомеханічні властивості склопластику визначаються термомеханічними властивостями сполучного матеріалу. Термічне старіння епоксидної смоли, затверділої ангідридом, у діапазоні температур 130...160 °С досліджувалося в роботі [16]. Було досліджено вплив на властивості згину, молекулярні структури, вільну об'ємну частку та механічні властивості, і було зазначено, що це призводить до окислення та перебудови молекулярного ланцюга в оболонці епоксидних зразків.

Результати випробувань на згин показали, що термічне старіння зменшило розривну деформацію, тоді як міцність на згин лише незначно змінилася, а значення модуля збільшилося.

Термомеханічні властивості та хімічна структура системи епоксидна смола DGEBA та затверджувача ТЕРА, що затверділа в умовах навколишнього середовища, під час термоокислювального старіння за температур до 110 °С досліджувалися в роботі [17]. Було зазначено, що температура склування збільшується з температурою та часом старіння через реакції після затвердіння в процесі термоокислювального старіння.

Прогнозування та експериментальне дослідження фізико-механічних властивостей термореактивних полімерних в'язучих речовин за підвищених температур (включаючи епоксидні) було проведено в раніше опублікованих статтях [18, 19]. Було показано, що термічна релаксація досліджуваної структури полімерів з втратою маси відбувається за тривалого впливу температур, що перевищують температуру склування, через виділення найбільш летких компонентів. Для розглянутих епоксидних в'язучих речовин втрата маси за температур до 200 °С мала характер затухання, що вказує на потенціал тривалої експлуатації за цієї температури. Також було показано, що після старіння температура склування епоксидного в'язучого речовини на

					MP 0325.00.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		13

ангідридному затверднувачі збільшилася приблизно в 1,3 рази, а модуль пружності за підвищених температур збільшився більш ніж у 1,8 рази. Водночас модуль пружності за температури 22...25 °С після затвердіння практично не змінився. Це свідчить про те, що тривалий вплив підвищених температур, що супроводжується поступовою втратою маси, пов'язаний з процесами, що знижують сегментарну рухливість полімеру за підвищених температур, що призводить до переходу у високопружний стан згідно з результатами роботи [20].

Таким чином, температура механічного склування та термопружні характеристики полімерних зв'язуючих можуть суттєво змінюватися під впливом експлуатаційних факторів, наприклад, тривалого впливу температури. Температуру склування одразу після повного затвердіння полімеру (до тривалого впливу будь-яких експлуатаційних факторів, які могли б спричинити зміну) можна назвати початковою температурою склування.

Вплив температури та часу впливу на ударну та згинну механічну реакцію вуглецевоепоксидних композитів вивчали в роботі [21]. В даній роботі зазначалося, що для зразків, витриманих за температури 190 °С, вплив температури та часу старіння спричиняв поступове зниження механічних властивостей зі збільшенням розшарування та мікротріщин, але жодних ознак стадії консолідації не зафіксовано.

Метою роботи [22] було зрозуміти вплив окислення на поперечні властивості композиту безпосередньо в масштабі шару та дослідити його вплив на розвиток поперечного розтріскування під час старіння та механічного навантаження. Експериментальні результати підкреслили наявність окисленого та деградованого шару, тоншого за зовнішній шар під кутом 90°, та його роль у розвитку кінетики поперечного розтріскування. Втрата ваги та зміни температури склування не пов'язані з дискретними змінами механічних властивостей композитів. Більше того, ці зміни безпосередньо не відображають різні хімічні та фізичні механізми, які контролюють деградацію

					MP 0325.00.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		14

механічних властивостей. Дійсно, різні властивості композиту, на які впливають зміни, викликані термоокислювальним старінням, у волокні, матриці, властивостях інтерфейсу або їх комбінації, будуть змінюватися по-різному зі старінням.

Метою цієї роботи є прогнозування та експериментальне дослідження впливу тривалого впливу підвищених температур, що перевищують початкову температуру склування епоксидної склопластикової матриці, на її модуль пружності в діапазоні температур 25...200 °С. Ця інформація необхідна для подальших розрахунків будівельних конструкцій з епоксидних FRP-матеріалів, що працюють під комбінованим впливом механічних навантажень та температур до 200 °С, таких як композитні газоходи та димоходи металургійних або енергетичних підприємств [23].

Пластики, армовані волокнами, широко використовуються в конструкціях, що працюють під високими навантаженнями. Сьогодні перед дослідниками полімерних волокнистих композитів стоїть завдання підвищення міцності матеріалу на розрив та стійкості до динамічних дій. Фізико-механічні характеристики таких матеріалів, окрім зміни природи армуючих волокон та типу їх укладання, можна регулювати введенням до матриць різних модифікаторів, включаючи дисперсні, нанорозмірні частинки та термопласти.

Додавання дисперсних та нанорозмірних частинок до епоксидних полімерів та волокнистих композитів призводить до незначного збільшення фізико-механічних характеристик у порівнянні з немодифікованими матеріалами. Однак такі наповнювачі збільшують тепло- та електропровідність [24].

Термопластики продемонстрували свій потенціал зі збільшенням деформаційних та міцнісних характеристик епоксидних полімерів та волокнистих композитів на їх основі. Серед них широко використовуються

					MP 0325.00.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		15

термостійкі полімери. Вони мають високі пружно-міцнісні властивості та значну термостійкість.

У світі регулярно вивчать вплив різних видів модифікації на властивості матриць (переважно епоксидних) та однонаправлених скло-, вуглецевих та органічно-волокнистих пластмас на їх основі. Такі дослідження раніше проводилися для епоксидних олігомерів, модифікованих полісульфоном. Було показано значне підвищення тріщиностійкості модифікованих епоксидних полімерів та волокнистих композитів на їх основі.

Окрім полісульфону, як модифікатори використовуються поліефірсульфон, поліетерефіркетон, поліетиленоксид тощо. Ці термопласти також демонструють високий ріст фізико-механічних характеристик при модифікації епоксидів.

Застосування епокси-термопластичних сумішей як матриці для волокнистих композитів також дозволяє досягти високих міцнісних характеристик. У роботах [25, 26] було досягнуто значного підвищення деформаційних та міцнісних властивостей, а також в'язкості руйнування. У цих роботах вивчаються фізико-механічні характеристики поліепоксидів, модифікованих іншим термостійким термопластичним поліефіримідом, а також вуглецевих матеріалів на основі епокси-поліефіримідних матриць.

Низка досліджень показала значне підвищення фізико-механічних характеристик завдяки модифікації епоксидних полімерів поліефіримідом, а також волокнистих композитів на основі таких систем. Як такі характеристики досліджувалися ударна стійкість та міцність на розрив. Показано, що найбільше підвищення властивостей як полімерів, так і композитів досягається у випадку введення понад 15% термопластів.

Силікони (полісилоксани) – це велика та найважливіша група різноманітних неорганічно-органічних (гібридних) сполук та матеріалів, що складаються з атомів кремнію та кисню в основних ланцюгах та органічних замісників, пов'язаних з кремнієм. Найпопулярнішими кремнійорганічними

					MP 0325.00.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		16

полімерами є полідиметилсилоксани (PDMS). Силікони в основному застосовуються як силіконові олії, каучуки та смоли. Подібного позитивного впливу на властивості полімерів та інших матеріалів можна досягти шляхом додавання реакційноздатних силанів, силоксанів та силікатів, які також дуже часто використовуються на практиці для модифікації полімерних та неорганічних матеріалів. Важливе практичне значення мають також інші кремнійорганічні полімери (полісилани, полікарбосилани, полісилазани тощо) та багато функціональних силанів з різними хімічними структурами, що містять реакційноздатні групи, здебільшого зв'язані з атомом кремнію, але також часто приєднані до вуглецю. Наразі спостерігають постійно зростаючий інтерес до застосування реакційноздатних силанів та полісилоксанів у багатьох різних галузях науки та техніки з акцентом на матеріалознавство та хімічної технології [27].

Поліолефіни є найширше використовуваною групою товарних термопластів. Зшивання є одним із методів модифікації властивостей поліолефінів, таких як стійкість до високих температур, хімічна стійкість та стійкість до розтріскування під напруженнями, а також пам'ять форми. Це може бути здійснено різними методами: опроміненням, пероксидним процесом, азопроцесом та затвердінням у вологому середовищі поліолефінів з функціоналізацією силану. Як процеси опромінення, так і пероксидного зшивання мають деякі недоліки, такі як висока вартість обладнання для опромінення, можливість попереднього затвердіння в процесах пероксидного зшивання, неможливість зшивання поліпропілену через третинні зв'язані атоми вуглецю та утворення пустот в ізоляції кабелів.

Поліпропілен, що містить кінцеві подвійні зв'язки, був модифікований гідридно-термінованим полідиметилсилоксаном (PDMS) за трьох різних температур за допомогою реакції гідросилілювання, каталізованої платиновим каталізатором. Подвійні зв'язки утворювалися шляхом ініційованої

					MP 0325.00.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		17

пероксидом деградації поліпропілену в екструдері або змішувачі періодичної дії.

Гібридно-термінований полідиметилсилоксан використовується як субстрат для гідросилілювання кінцевих подвійних зв'язків деградованого поліпропілену (DPP). Експерименти з реакційної обробки проводилися в гарячому пресі, змішувачі періодичної дії та одношнековому екструдері. Час реакції гідросилілювання був достатньо коротким для завершення в шнековому екструдері. Це зробило можливим одночасну екструзію та модифікацію поліпропілену [28].

Для ініціювання реакції гідросилілювання було використано два різні механізми реакції: механізм приєднання радикального ланцюга та механізм, каталізований платиною, з використанням платинового каталізатора. Було виявлено, що обидві реакції, деградацію та гідросилілювання, можна виконувати одночасно, використовуючи високі концентрації пероксиду, тоді як раніше деградований поліпропілен можна було гідросиліювати каталітичними кількостями пероксиду. Для каталітичного механізму необхідна стабілізація платинового колоїду, що утворюється в цьому механізмі, була досягнута шляхом додавання третбутилгідропероксиду як співкаталізатора [29].

Блок-кополімери, що складаються з хімічно різних полімерів, ковалентно з'єднаних разом, самоорганізуються в масі в чітко визначені наноскопічні структури, включаючи пластинчасті, циліндричні та сферичні морфології. Існує багато блок-кополімерів на основі мономерів стиролу з реакційноздатними алкоксисилільними групами.

Частинки зі структурною та композиційною анізотропією становлять великий інтерес для потенційних застосувань, таких як оптичні перемикачі та фільтри. Анізотропні частинки складаються з різних матеріалів, таких як функціональні полімери та неорганічні матеріали з високим показником заломлення.

					MP 0325.00.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		18

Композитні матеріали складаються з полімерної матриці та різних неорганічних наповнювачів. Вони широко використовуються для покращення механічних, теплових, бар'єрних та інших властивостей полімеру. Однак відомо, що покращення однієї властивості може призвести до погіршення іншої. Очікується, що такі проблеми можна подолати, якщо неорганічна добавка існує у вигляді дрібної дисперсії в полімерній матриці, утворюючи нанокомпозит. Для цих цілей використовуються силаномодифіковані наповнювачі та нанонаповнювачі [30].

Силанольні функціональні групи Si-OH також зазнають реакцій гомоконденсації з утворенням термодинамічно стабільніших силоксанових систем Si-O-Si. Альтернативно, групи Si-OH можуть реагувати з OH-групами поверхні наповнювача. Таким чином, на поверхні наповнювача утворюється шар зшитого полісилоксану. Універсальність застосування наповнювачів у пластмасах впливає з необхідності покращення механічних, теплових, електричних та магнітних властивостей полімерів. Найчастіше використовуваними наповнювачами є: діоксид кремнію, карбонат кальцію, сульфат кальцію (гіпс), сульфат барію, силікати кальцію, алюмінію (каолін) та магнію (талек та сепіоліт), оксид та гідроксид алюмінію, оксиди металів (наприклад, ZnO, MgO, CaO, TiO₂, Fe₂O₃, Pb₃O₄). Додавання нанонаповнювачів розміром частинок 10-50 нм вигідно впливає на підвищення стійкості до стирання прозорих полімерних покриттів та дозволяє отримати однорідний композит з наночастинок у полімерній матриці. Додавання 20...40 мас.% кремнезему та оксиду алюмінію може покращити стійкість матеріалу до стирання. Немодифіковані оксиди кремнію та алюмінію мають велику кількість гідроксильних груп на поверхні і тому є гідрофільними матеріалами. У присутності неполярних рідин, наприклад, акрилатів, відбувається агрегація наночастинок цих наповнювачів, що призводить до підвищення щільності їх сумішей з акрилатами. Модифікація поверхонь наповнювачів карбофункціональними силанами суттєво покращує їх

					MP 0325.00.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		19

диспергованість в органічних середовищах. Використання триметоксисиланів з метакрилоксипропіловими або вінільними групами для модифікації наночастинок SiO_2 та Al_2O_3 дозволяє отримати прозорі покриття, стійкі до стирання, на поверхні. Акрилові лаки, що містять наночастинки наповнювачів, використовуються як верхні декоративні шари меблів, як декоративні шари алюмінієвої фольги та як лаки для підлоги та покриттів [31].

Наносфери мезопористого кремнезему, функціоналізовані (3-амінопропіл)триметоксисиланом, та золем золота утворюють нанокомпозити з питомою площею поверхні близько $1000 \text{ м}^2/\text{г}$. Замість (триалкокси)пропілсиланів, що містять різні карбофункціональні групи: амінні, альдегідні, акрилатні, ізоціанатні, тіольні, ефірні, триацетоксидіамінні, а також триалкоксисилани, що містять альдегідні та нітрильні групи, приєднані до довшого алкіленового «з'єднувача», були нанесені на поверхню кобальтового фериту CoFe_2O_4 . Їх використовували для приготування водних дисперсій наночастинок із супермагнітними властивостями.

1.3. Висновки і постановка задач досліджень

Об'єм застосування полімерних композитних матеріалів у будівництві має великий потенціал зростання завдяки їхнім унікальним властивостям. Перспективною сферою застосування полімерних композитних матеріалів є будівництво газовивідних каналів для промислових підприємств, до яких належать димоходи, газоходи, системи очищення та десульфуризації газів. Такі конструкції під час експлуатації піддаються спільному впливу механічних навантажень, підвищених температур та агресивних середовищ.

За таких умов експлуатації конструкції, виготовлені з традиційних матеріалів (залізобетон, вуглецева сталь, цегла), руйнуються з прискореною швидкістю, що може призвести до аварій. Саме тому будівництво

					MP 0325.00.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		20

газовивідних каналів з полімерних композитів, стійких до агресивних впливів, є гарною альтернативою традиційним аналогічним конструкціям.

Силікони відіграють важливу роль серед полімерів зі спеціальними властивостями, оскільки вони мають багато незвичайних особливостей. Навіть додавання дуже невеликої кількості силіконів призводить до суттєвого покращення властивостей модифікованих матеріалів. Найголовніше: силікони підвищують гідрофобність та покращують водостійкість і термостабільність багатьох матеріалів. Силікони демонструють чудові хімічні, фізичні та електричні властивості

Хоча карбофункціональні силани та полісилоксани відомі близько 40 років, вони все ще часто використовуються, і постійно з'являються нові приклади їх застосування для модифікації властивостей полімерів та інших матеріалів. Полісилоксани знайшли багато різних застосувань для приготування поліуретанових покривних матеріалів, що мають дуже хороші та корисні властивості.

Інтерес дослідницьких центрів щодо модифікованих полімерів продовжує зростати та розширює масштаби їх численних застосувань через велике технологічне значення. Дотепер карбофункціональні силани та полісилоксани знайшли багато практичних застосувань: перші – головним чином як промотори адгезії, модифікатори полімерів та зшиваючі агенти для поліолефінів, другі – у синтезі різних силіконових органічних кополімерів з дуже корисними властивостями. Перспективи їхнього подальшого застосування здаються дуже перспективними, особливо для модифікації властивостей різних органічних полімерів, не лише термопластів, але й еластомерів, хімічно твердіючих полімерів та термореактивних пластмас. Карбофункціональні силани частіше використовуються на практиці, ніж полісилоксани. Основною перешкодою у застосуванні карбофункціональних полісилоксанів у більших масштабах є висока вартість їх виробництва. Однак

					MP 0325.00.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		21

хімічна модифікація полімерів має дуже вигідний вплив на властивості модифікованих полімерів.

Мета роботи – оптимізація вмісту модифікатора в епоксиполімерній матриці для розробки епоксиполімерів з покращеними фізико-механічними властивостями.

В результаті аналізу літературних джерел визначено основні завдання, які необхідно виконати для встановлення впливу термопластичного модифікатора на фізико-механічні властивості модифікованих епоксиполімерів:

- визначити механічні характеристики епоксиполімерів з різним вмістом модифікатора;
- визначити вміст гель-фракції модифікованих епоксиполімерів;
- дослідити однорідність структури модифікованих епоксиполімерів;
- дослідити характер руйнування епоксиполімерних покриттів під впливом динамічних навантажень.

					MP 0325.00.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		22

РОЗДІЛ 2

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИКИ ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1. Характеристика досліджуваних матеріалів

Термін α -епоксид та 1,2-епоксид – це альтернативні терміни, що використовуються для позначення епоксидних смол, що є широкою групою реакційноздатних сполук [32]. Ці реакційноздатні групи характеризуються наявністю оксиранового або епоксидного кільця. Воно представлено тричленним кільцем, що містить атом кисню, який пов'язаний з двома атомами вуглецю. Молекулярна основа може значно варіюватися, що призводить до появи різних класів епоксидних смол. Вони досить поширені, оскільки забезпечують різноманітність молекулярної структури, яку можна отримати за допомогою одного й того ж хімічного методу. Крім того, епоксидні смоли можна комбінувати з різними затверджувачами та модифікаторами, що необхідно для досягнення властивостей, необхідних для конкретного застосування.

Епоксидні смоли зазвичай утворюються в результаті реакції сполук, що містять щонайменше два активних атоми водню (поліфенольні сполуки, діаміни, амінофеноли, гетероциклічні іміди та аміди, аліфатичні діоли тощо) та епіхлоргідрину.

Синтез дигліцидилового ефіру бісфенолу А (ДГЕБА), найпоширенішого мономеру епоксидної смоли, полягає в синтезі епоксидного мономеру з бісфенолу А та епіхлоргідрину (рисунок 2.1).

Оксиранова група епоксидного мономеру реагує з такими затверджувачами, як: аліфатичні та ароматичні аміни, феноли, поліаміди, амідоміни, ангідриди, тіоли та кислоти.

					MP 0325.00.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		23

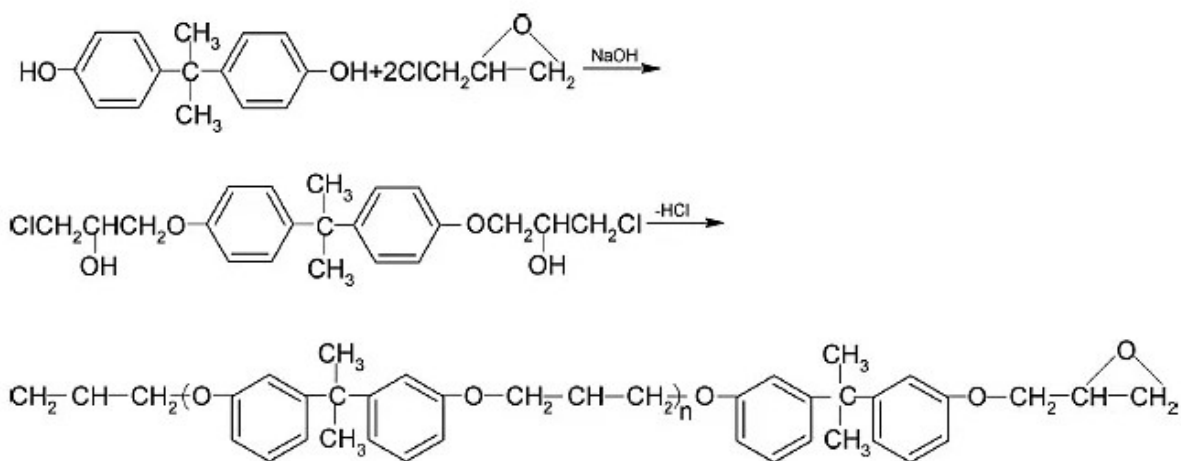


Рисунок 2.1 – Синтез епоксидного мономеру з бісфенолу А та епіхлоргідрину

Затверджувачі поєднуються з іншими сполуками, що розкривають кільце, утворюючи жорсткі термореактивні продукти. Затверділі епоксидні смоли є крихкими за своєю природою через високий ступінь зшивання. Епоксиполімери характеризуються зниженою ударної міцністю, тому потребують модифікуванню для покращення їхньої гнучкості та міцності, а також термічних властивостей.

Фенольні гліцидилові ефіри утворюються в результаті реакції конденсації між епіхлоргідрином та фенольною групою. Структура фенолвмісної молекули та кількість фенольних кілець визначають різні типи епоксидних смол. DGEBA (дигліцидиловий ефір бісфенолу-А) є однією з найбільш широко використовуваних епоксидних смол сьогодні.

Зміна співвідношення епіхлоргідрину та ВРА під час виробництва може призвести до отримання високомолекулярної смоли. Ця високомолекулярна сполука збільшує в'язкість, і тому ці смоли тверді за кімнатної температури.

Інші варіації цього класу включають: гідрогенізовані епоксидні смоли бісфенолу-А, бромовані смоли, отримані з тетрабромбісфенолу-А, дигліцидиловий ефір бісфенолу-F, дигліцидиловий ефір бісфенолу-Н,

						MP 0325.00.000 ПЗ	Арк.
							24
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата			

дигліцидиловий ефір бісфенолу-S тощо.

Бромовані смоли є антипіренами та здебільшого використовуються в електротехнічних застосуваннях. DGEBN демонструє високу стійкість до атмосферних впливів. Крім того, DGEBS використовується для отримання термостабільної епоксидної смоли.

Фенольні та крезольні новолаки – це ще два типи ароматичних гліцидилових ефірів. Вони отримують шляхом поєднання фенолу або крезолу з формальдегідом, що призводить до утворення поліфенолу. Цей поліфенол потім реагує з епіхлоргідрином для утворення епоксидної смоли з високою функціональністю та високою температурою затвердіння Tg.

Ароматичні гліцидилами́ни утворюються в результаті реакції епіхлоргідрину з аміном. Ароматичні аміни підходять для застосування за високих температур. Найважливішою смолою цього класу є тетрагліцидилметилендіанілін (TGMDA), який пропонує: високі механічні властивості, високі температури склування та придатний для передових композитних застосувань в аерокосмічній галузі.

Тетрагліцидил-метилендіанілін (TGMDA) – це ще один тип гліцидиламіну. Він демонструє низьку в'язкість за кімнатної температури. Тому його зазвичай змішують з іншими епоксидними смолами для зміни в'язкості без втрати Tg.

Інші комерційні гліцидилами́ни включають дигліцидиланілін, тетрагліцидил мета-ксилендіамін. Основним недоліком цього класу є вартість, яка може бути вищою порівняно зі смолами Bis-A.

Циклоаліфатичні епоксидні смоли містять епоксидне кільце, яке знаходиться всередині кільцевої структури. Вони призначені для застосувань, що вимагають стійкості до високих температур, хороших електроізоляційних характеристик, стійкості до ультрафіолетового випромінювання та високих температур склування в діапазоні 200 °C.

Циклоаліфатичні епоксидні смоли використовуються для виготовлення

					MP 0325.00.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		25

багатьох конструкційних компонентів, армованих волокном.

Епоксидні смоли легко затвердівають і сумісні з більшістю матеріалів. Вони легко змочують поверхні, що робить їх особливо придатними для композитних матеріалів. Епоксидну смолу також використовують для модифікації кількох полімерів, таких як поліуретан або ненасичені полієфіри. Вони покращують їхні фізичні та хімічні властивості. Епоксидні смоли мають два основні недоліки: крихкість та чутливість до вологи.

Основною метою армуючого змішування епоксидних смол є досягнення бажаних властивостей за умови збереження низьких витрат. Збільшення вмісту наповнювача зазвичай збільшує в'язкість, що також ускладнює обробку. Армувальні волокна покращують механічні властивості, завдяки чому епоксидні смоли можна використовувати в конструкційних застосуваннях.

Інші види наповнювачі являють собою порошкові метали для покращення електро- та теплопровідності, оксид алюмінію для теплопровідності, диоксид кремнію для зниження вартості та підвищення міцності, слюда покращує електричний опір, тальк та карбонат кальцію знижують вартість. Вуглецеві та графітові порошки використовують для підвищення мастильної здатності.

Епоксидні композити, армовані наночастинками, також викликали значний промисловий інтерес протягом останніх десятиліть. Ці матеріали мають високе питоме співвідношення міцності до ваги, низьку щільність та підвищений високий модуль пружності.

Добавки гуми використовуються для підвищення гнучкості, стійкості до втоми, стійкості до розтріскування та міцності епоксидних смол. Рідкі гуми, які найчастіше використовуються в епоксидних композитах, – це карбоксильно-термінальний бутадієнакрилонітрильний сополімер (CTBN). Однак вміст акрилонітрилу в гумі є важливим фактором при використанні модифікатора гуми. Зі збільшенням вмісту нітрилу в гумі збільшується її

					MP 0325.00.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		26

розчинність. Зрештою, розмір частинок у затверділій матриці зменшується. Нереактивні гуми не використовуються в епоксидних композитах.

Термопластичні добавки використовуються для підвищення міцності епоксидних смол. В епоксидних смолах можна розчинити лише матеріали з відносно низькою молекулярною масою (MW TP). Зазвичай використовуються такі термопласти: фенокси, поліефірні блокові амід, ПВБ, полісульфон, поліефірсульфон, поліімід, поліефірімід, нейлон.

Порівняно з гумами, термопласти є більш ефективними зміцнювачами у високозшитих матрицях і не схильні впливати на Tg та модуль пружності. Однак високий вміст термопластів призводить до підвищення чутливості до розчинників та знижує стійкість до повзучості та втоми.

Антипірени – їх додають до епоксидних смол для надання їм характеристик вогнестійкості. Присутність галогенів та ароматичних сполук, що утворюють вуглець, у смолі на основі епоксидного затверджувача зменшує займістість. З епоксидними смолами можна використовувати широкий спектр барвників, таких як неорганічні пігменти, крім хромових зелених, натуральних сієн, сульфід цинку білий тощо, та органічні пігменти, такі як сажа.

Поліметилметакрилат (ПММА) має порівнянну прозорість з традиційним склом. Однак, цей пластиковий матеріал значно легший і достатньо міцний, щоб стати гідною заміною [33].

Поліметилметакрилат – це синтетичний полімер, отриманий з метилметакрилату (ММА). Його молекулярна структура має довгі ланцюги атомів вуглецю, пов'язаних з метильними та ефірними групами, що поєднує жорсткість та гнучкість. На відміну від скла, плексиглас не розколюється під час удару.

Щільність поліметилметакрилату становить 1,18 г/см³ приблизно вдвічі менша за вагу скла. Легкий матеріал забезпечує легке використання багатьох виробів з ПММА.

					MP 0325.00.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		27

Коефіцієнт водопоглинання становить 0,3% протягом 24 годин. Це робить плексиглас дуже стійким до вологи, забезпечуючи довговічність у вологих умовах.

Поліметилметакрилат має коефіцієнт пропускання світла 92%, перевершуючи більшість інших пластмас та деякі види скла. Це дуже підходящий варіант для багатьох застосувань.

Ударостійкість поліметилметакрилату є у 17 разів вищою до ударів, ніж звичайне скло. Він також є безпечнішою альтернативою склу щодо ударів та пошкоджень.

Коефіцієнт теплового розширення поліметилметакрилату відповідає швидкості $(9...16) \cdot 10^{-5}$ м/°С. Це підходить для більшості застосувань, що потребують стабільності розмірів. Поліметилметакрилат може витримувати вищу температуру до 100°С під навантаженням.

Поліметилметакрилат поділяють на дві окремі категорії – лите та екструдоване. Литий акрил отримують шляхом лиття, тоді як екструдований акриловий поліметилметакрилат отримують шляхом екструзії.

Заливання рідкого мономеру метилметакрилату (ММА) у форму ініціює полімеризацію. Процес ініціює вищу молекулярну масу та довговічність листової форми.

Екструдовані листи отримують шляхом безперервного проштовхування напіврозплавленого акрилу через ролики, що формує пластикові листи. Це більш економічно ефективний метод, що дозволяє масове виробництво за стандартними специфікаціями.

Екструдовані листи приблизно на 20...30% дешевші за литі. Це часто робить екструдування кращим вибором для проектів з обмеженим бюджетом. Однак литі листи залишають більше місця для спеціалізованих застосувань, таких як товщина, кольори та оздоблення.

					MP 0325.00.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		28

Екструдовані листи більш схильні до внутрішніх напружень. Це може призвести до деформації або розтріскування під впливом високих температур або навантажень.

Прозорі поліметилметакрилатові листи мають виняткову оптичну прозорість. Пропускання світла близько 92% робить їх ідеальними для вікон, мансардних вікон та вітрин. Кольорові поліметилметакрилатові листи бувають у широкому діапазоні відтінків, таких як флуоресцентні та непрозорі. Такі листи часто використовуються в декоративних застосуваннях, вивісках та художніх проектах. Білі поліметилметакрилатові листи зазвичай використовуються для застосувань, що вимагають непрозорості, таких як світлочутливі вивіски та реклама. Дзеркальні поліметилметакрилатові листи мають відбивні властивості традиційних дзеркал, зберігаючи при цьому довговічність та легкість матеріалу. Такі листи часто використовуються в середовищах з високим навантаженням, таких як спортзали, танцювальні студії та торгові вітрини.

Світлорозсіюючі листи з поліметилметакрилату розроблені для запобігання видимим гарячим точкам та коливанням яскравості. Саме тому їх можна знайти на підсвічених вивісках та підсвічених літерах. Ці листи зменшують потребу в кількох джерелах освітлення для економії енергії та витрат.

Листи з поліметилметакрилату з УФ-фільтрацією блокують шкідливі ультрафіолетові промені для захисту творів мистецтва, фотографій та чутливих предметів. Вони не змінюють колір та не піддаються деструкції. Ці листи широко використовуються в музеях, галереях та простому оформленні рам.

Поліметилметакрилат це ідеальний матеріал, який підходить для застосувань, що вимагають довговічності та простоти в обробці. Поліметилметакрилат може витримувати тривалий вплив факторів навколишнього середовища без значної деградації. Він може ефективно

					MP 0325.00.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		29

протистояти зміні кольору, зберігаючи свою початкову прозорість до 30 років. Така міцність добре підходить для вивісок та теплиць. Висока світлопроникність дозволяє плексигласу перевершити більшість пластиків та кілька варіантів скла. Його прозорість ідеально підходить для вітрин, оптичних лінз та вікон.

Поліметилметакрилат легко формувати, різати, свердлити та надавати форму в стандартному процесі виготовлення. Його вбудована термоформовність дозволяє створювати складні форми. Така технологічність є особливою перевагою для індивідуальних панелей, вивісок та компонентів.

Поліметилметакрилат витримує екстремальні погодні умови, включаючи ультрафіолетове випромінювання, дощ та коливання температури. Його стійкість до розтріскування та вицвітання робить пластик надійним вибором для автобусних зупинок, мансардних вікон та вуличних меблів.

Поліметилметакрилат також може бути стійким до хімічних речовин, таких як розведені кислоти, луки та олії. Однак воно вразливе до розчинників, таких як ацетон та бензол. Ця хімічна стійкість є причиною використання оргскла для лабораторного обладнання та захисних екранів.

Стійкість поліметилметакрилату до подряпин знаходиться в межах спектру. Деякі альтернативи є більш стійкими (скло), тоді як інші перевершуються оргсклом (полікарбонатом). Антиабразивне покриття може допомогти у виготовленні торгових вітрин та перегородок.

Хімічна сполука 1,2-дихлоретан ($\text{ClC}_2\text{H}_4\text{Cl}$), широко відома як етилендіхлорид (EDC), являє собою хлорований вуглеводень (рисунок 2.2). Це безбарвна рідина із запахом, схожим на хлороформ. Найпоширеніше застосування 1,2-дихлоретану — у виробництві вінілхлориду, який використовується для виготовлення труб з полівінілхлориду (ПВХ), меблів та автомобільної оббивки, шпалер, предметів домашнього вжитку та автомобільних деталей [34]. 1,2-дихлоретан також зазвичай використовується як проміжний продукт для інших органічних хімічних сполук. Його також

					MP 0325.00.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		30

використовують як розчинник і додають до етилованого бензину для видалення свинцю. Він утворює азеотропи з багатьма іншими розчинниками, включаючи воду (за температури кипіння 70,5 °С) та інші хлорвуглеці.

1,2-Дихлоретан використовувався як знежирювач та засіб для видалення фарби, але це використання поступово припинилося через його токсичність. Як корисний реагент, він використовується як проміжний продукт у виробництві різноманітних органічних сполук, таких як етилендіамін та вищі етиленаміни. У лабораторії його іноді використовують як джерело хлору, з утворенням етену та хлориду.

Етилендихлорид має вигляд прозорої безбарвної рідини із запахом, схожим на хлороформ. Температура спалаху 13 °С. Щільніший за воду та нерозчинний у воді. Пари важчі за повітря. Щільність 1245 кг/м³.

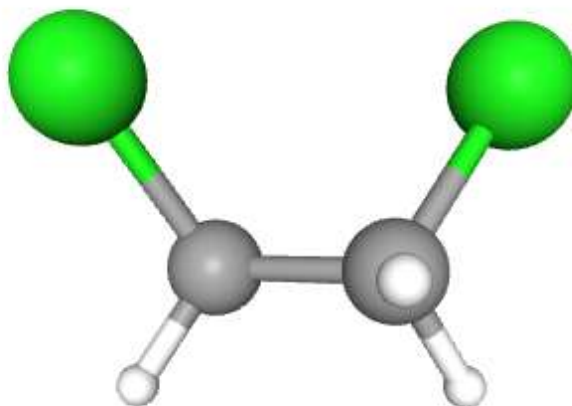


Рисунок 2.2 – Мономер
макромолекули дихлоретану

Приблизно 95% світового виробництва 1,2-дихлоретану використовується у виробництві мономеру вінілхлориду з хлористим воднем як побічним продуктом.

					MP 0325.00.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		31

2.2. Методи дослідження фізико-механічних властивостей

Дослідження фізико-механічних властивостей епоксиполімерів проведено за допомогою стандартизованих методик визначення міцності на стискання, ударної міцності та вмісту гель-фракції.

Межу міцності на стискання визначали за стандартною методикою ASTM D695. Згідно методики сформовано циліндричні епоксиполімерні зразки висотою 30 мм і діаметром 20 мм. Операцію стискання проведено з мінімальною швидкістю переміщення нижньої траверси (2 мм/хв) для дотримання умов впливу статичного навантаження. Межу міцності при стискання розраховували за формулою:

$$\sigma_{ст} = \frac{P}{S}, \quad (2.1)$$

де P – навантаження, яке витримує епоксиполімерний зразок до руйнування, Н;

S – площа поперечного перерізу епоксиполімерного зразка, м².

Ударну міцність епоксиполімерних покриттів визначено за стандартною методикою ISO 20567-3:2012 «Фарби та лаки». Дослідження полягає у визначенні висоти падіння вантажу встановленої маси з наступним розрахунком енергії, яка необхідна для руйнування полімерного покриття.

Ударну міцність епоксиполімерних покриттів до динамічних навантажень розраховували згідно формули:

$$A = mgh, \quad (2.2)$$

де m – маса вантажу, кг;

g – прискорення вільного падіння, м/с²;

h – висота вільного падіння вантажу, м.

Дослідження стійкості модифікованих епоксиполімерів покриттів до ударних навантажень проводили з використанням лабораторного приладу моделі У1 (рисунок 2.3).

					MP 0325.00.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		32

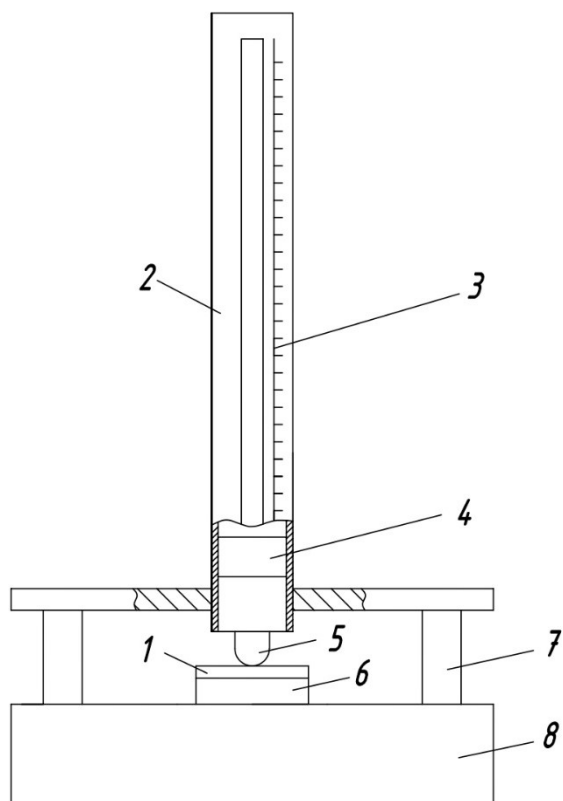


Рисунок 2.3 – Прилад моделі У1 для визначення ударної міцності:

1 – пластина з досліджуваним покриттям; 2 – напрямляюча стійка;
 3 – шкала; 4 – вантаж;
 5 – бійник; 6 – опорна плита; 7 –
 конструкційна стійка; 8 – станина

Вміст гель-фракції визначали в результаті розчинення та наступного видалення неструктурованої частини епоксиполімерного матеріалу, який знаходиться у вигляді пластини в паперовій гільзі, за допомогою розчинника в екстракторі Сокслета. Тривалість витримки зразків в екстракторі становила 8 год.

Екстракцію епоксиполімерних зразків у формі тонких пластин довжиною 30 ± 1 мм, шириною 40 ± 1 мм та товщиною до $0,5 \pm 0,1$ мм проводили

в ацетоні з наступним видаленням розчинника у сушильній шафі протягом 30 хв. Масу зразків до і після витримки в екстракторі визначали на аналітичних лабораторних вагах з точністю вимірювання 0,5 мг.

Вміст гель-фракції в епоксиполімерній пластині розраховували:

$$G = 100\% - \frac{(M_1 - M_2)}{M_1} \cdot 100\%, \quad (2.3)$$

де M_1, M_2 – маса пластини до і після екстракції відповідно, г.

2.3. Технологія формування епоксиполімерних зразків

Отримання розчину поліметилметакрилату (рисунок 2.4) полягає у попередньому подрібненні шматка полімеру за допомогою металорізальних верстатів з наступним подрібненням у лабораторному подрібнювачі (рисунок 2.5).

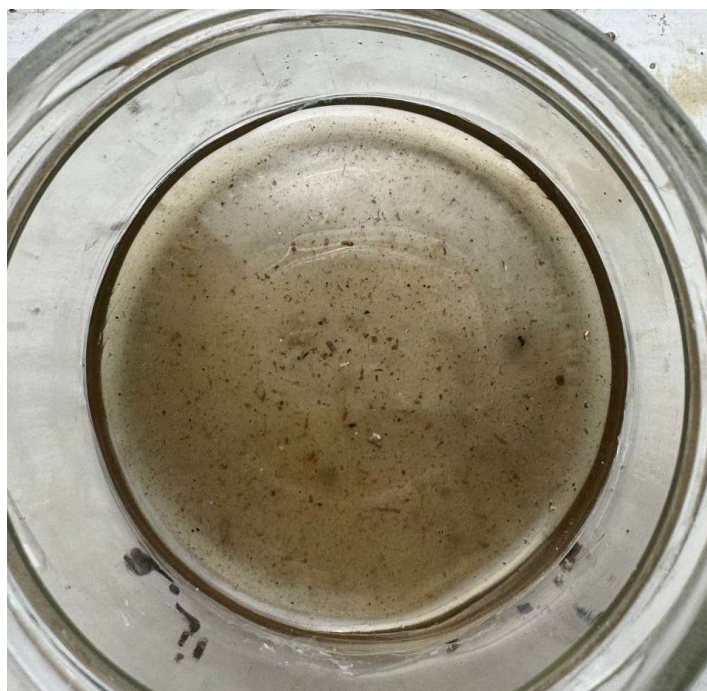


Рисунок 2.4 – Розчин поліметилметакрилату



Рисунок 2.5 – Камера лабораторного подрібнювача

В результаті отримано порошок з дисперсністю частинок 0,3...0,8 мм (рисунок 2.6), дозувану кількість (5 г) якого поміщали у герметичну посудину для уникнення видалення леткого розчинника. В посудину доливали визначену кількість розчинника (дихлоретан) (95 г) для отримання розчину у стехіометричному складі. Посудину поміщали у сушильну шафу (рисунок 2.7) для інтенсифікації процесу розчинення за температури 50° С протягом 8 год.



Рисунок 2.6 – Частинки порошку поліметил-метакрилату



Рисунок 2.7 – Сушильна шафа моделі СНОЛ 400 з рівномірним розподілом потоків повітря

Дозовану кількість отриманого розчину поліметилметакрилату вводили до епоксидного в'язучого, яке складалося з епоксидної смоли (100 мас.ч.) та затверджувача (12 мас.ч.). Композицію епоксидної смоли та затверджувача отримали в результаті змішування компонентів механічним способом за малої швидкості обертання лопатей, щоб уникнути нагрівання композиції та забезпечити утворення однорідної структури полімеру.

Формування епоксиполімерних покриттів відбувалося на металевому субстраті розміром 40 x 60 мм. Епоксидну композицію наносять тонким шаром товщиною 0,7...0,9 мм. Зразки для визначення міцності на стискання та вмісту гель-фракції отримували в результаті заливання композиції у одноразові форми з наступним видаленням їх після 24 год структурування за кімнатної температури.

					MP 0325.00.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		36

Для завершення процесів структурування та підвищення фізико-механічних характеристик епоксиполімери піддавали термічній обробці у камері сушильної шафи за ступінчастин режимом: 70° С протягом 1 год, 100° С протягом 1 год та 120° С або 140° С протягом 4 год.

Після завершення термічної обробки зразки охолоджують за кімнатної температури та піддають випробуванням на стискання, ударну міцність та визначення вмісту гель-фракції.

					MP 0325.00.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		37

РОЗДІЛ 3

ВЛАСТИВОСТІ МОДИФІКОВАНИХ ЕПОКСИПОЛІМЕРІВ

3.1. Дослідження фізико-механічних характеристик епоксиполімерів

Межа міцності на стискання епоксиполімерів з вмістом модифікуючої добавки (розчин поліметилметакрилату) в кількості 2 мас.ч. становить 78,4 МПа (рисунок 3.1) після витримки зразків за кінцевої температури 120°C протягом 4 год. З підвищенням вмісту модифікуючої добавки до 4 мас.ч. відбувається зниження міцності на стискання на 4% порівняно з міцністю епоксиполімерів з вмістом добавки 2 мас.ч. Це пов'язано з пластифікуючим ефектом, що викликано наявністю в епоксиполімерній матриці макромолекул поліметилметакрилату. За відсутності хімічних зв'язків між термореактивним та термопластичним полімером відбувається зміщення локальних ділянок матеріалу на межі розділу фаз під впливом статичного навантаження. У випадку введення модифікуючої добавки в кількості 6 мас.ч. відбувається подальше зниження характеристики до 69,5 МПа, що пояснюється підвищеним вмістом термопластичної добавки.

Проведення термічної обробки за ступінчастин режимом з витримкою епоксиполімерних зразків за температури 140°C забезпечує незначне підвищення межі міцності на стискання (87,1 МПа) епоксиполімерів з вмістом розчину поліметилметакрилату в кількості 2 мас.ч. Це пов'язано з додатковим структуруванням епоксиполімерної матриці, що обумовлено утворенням додаткових хімічних зв'язків між кінцевими групами епоксидної смоли та затверджувача.

Структурування за вищої температури термічної обробки (140°C) епоксиполімерів з вмістом модифікатора в кількості 4 мас.ч. забезпечує підвищення межі міцності до 79,6 МПа, оскільки відбувається додаткове структурування. Однак підвищення межі міцності для епоксиполімерів з

					MP 0325.00.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		38

вмістом розчину поліметилметакрилату в кількості 2 мас.ч. відбувається на 9 %, а підвищення межі міцності для епоксиполімерів з вмістом розчину поліметилметакрилату в кількості 4 мас.ч на 5%. Це вказує на перешкоджання утворення хімічних зв'язків у випадку підвищеного вмісту термопласту.

Аналогічна ситуація відбувається у випадку використання добавки в кількості 6 мас.ч., що призводить до підвищення характеристики на 4% порівняно з міцністю епоксиполімерів, що структуровані за температури термічної обробки 120°C.

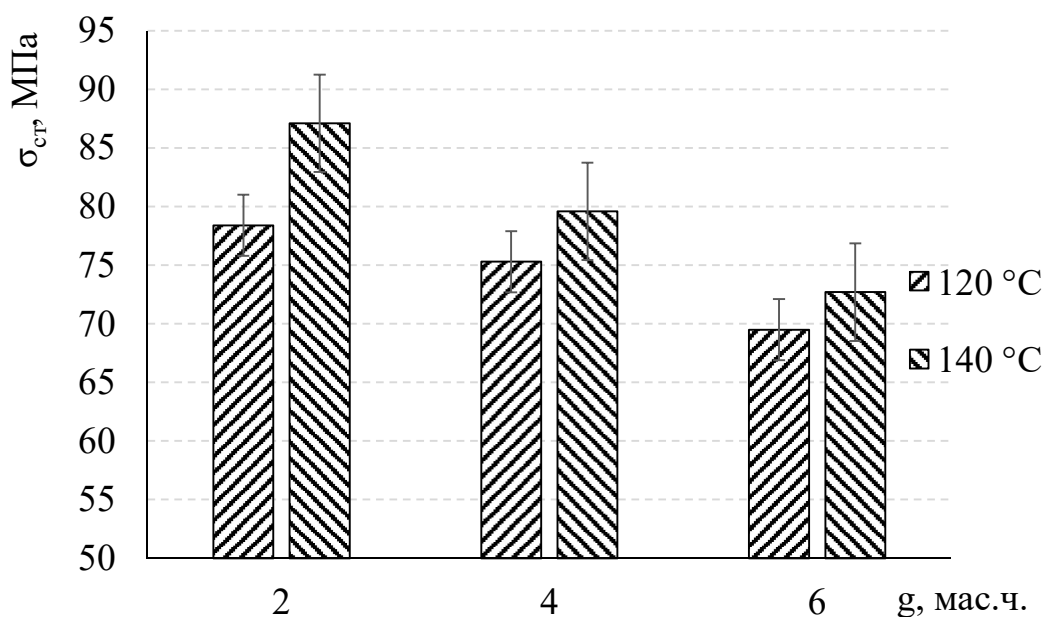


Рисунок 3.1 – Залежність межі міцності на стискання епоксиполімерів від кількості модифікуючої добавки (розчин поліметилметакрилату)

Ударна міцність епоксиполімерів з вмістом модифікуючої добавки 2 мас.ч. після термічної обробки за температури 120 °C протягом 4 год становить 2,4 Дж (рисунок 3.2). З підвищенням вмісту добавки до 4 мас.ч. відбувається підвищення ударної міцності до 4,1 Дж. Це пов'язано з наявністю включень термопластичної добавки, яка перешкоджає поширенню тріщини під впливом динамічного навантаження. За вмісту розчину поліметилметакрилату в кількості 6 мас.ч. відбувається зниження ударної міцності на 7% порівняно з ударною міцністю епоксиполімерів з вмістом

добавки 4 мас.ч., що обумовлено погіршенням структурування системи у випадку наявності надлишкової кількості термопластичної добавки.

Підвищення температури термічної обробки до 140°C забезпечує підвищення ударної міцності (2,7 Дж), що пов'язано з додатковим структуруванням системи. Подальше незначне підвищення досліджуваної характеристики відбувається за вмісту модифікуючої добавки в кількості 4 мас.ч., що вказує на оптимальний вміст добавки. Введення добавки в кількості 6 мас.ч. призводить до зниження характеристики в межах статистичної похибки, що пов'язано з ускладненням розподілом макромолекул поміметилметакрилату в просторовій сітці епоксиполімерної матриці.

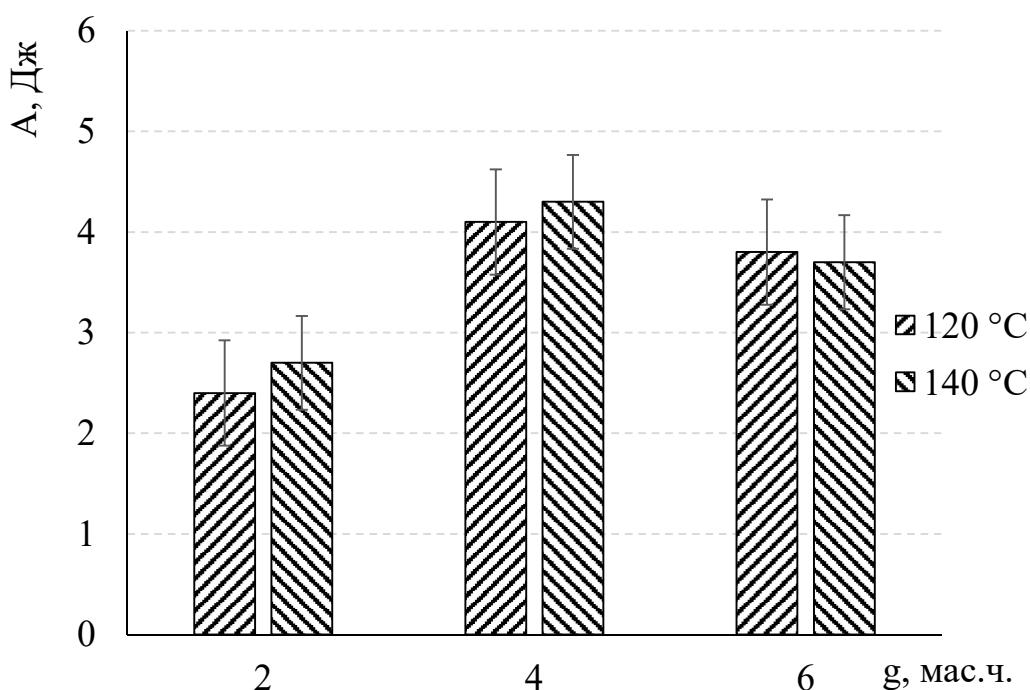


Рисунок 3.2 – Залежність ударної міцності епоксиполімерного покриття від кількості модифікуючої добавки (розчин поліметилметакрилату)

Вміст гель-фракції в епоксиполімерах з вмістом модифікуючої добавки 2 мас.ч. становить 95,3% у випадку структурування полімеру за температури 120°C протягом 4 год (рисунок 3.3). З підвищенням вмісту розчину поліметилметакрилату до 4 мас.ч. відбувається зниження ступеня

структурування системи через складність утворювати хімічні зв'язки між макромолекулами компонентів. За подальшого збільшення добавки вміст гель-фракції знижується до 90,3%, що узгоджується з попередніми результатами досліджень.

Використання температури термічної обробки 140°C забезпечує підвищення ступеня структурування (96,7%) епоксиполімерів з вмістом модифікатора 2 мас.ч. Це пов'язано з підвищенням рухливості макромолекул епоксидного в'язучого та наближення реакційноздатних груп макромолекул з наступним утворенням додаткових хімічних зв'язків. Аналогічне підвищення ступеня структурування прослідковується у випадку підвищення вмісту модифікуючої добавки в кількості 4 мас.ч. та 6 мас.ч., що обумовлено формуванням додаткових хімічних зв'язків за підвищеної температури.

В цьому плані відбувається загальне зниження ступеня структурування системи, оскільки макромолекули поліметилметакрилату перешкоджають процесу структурування.

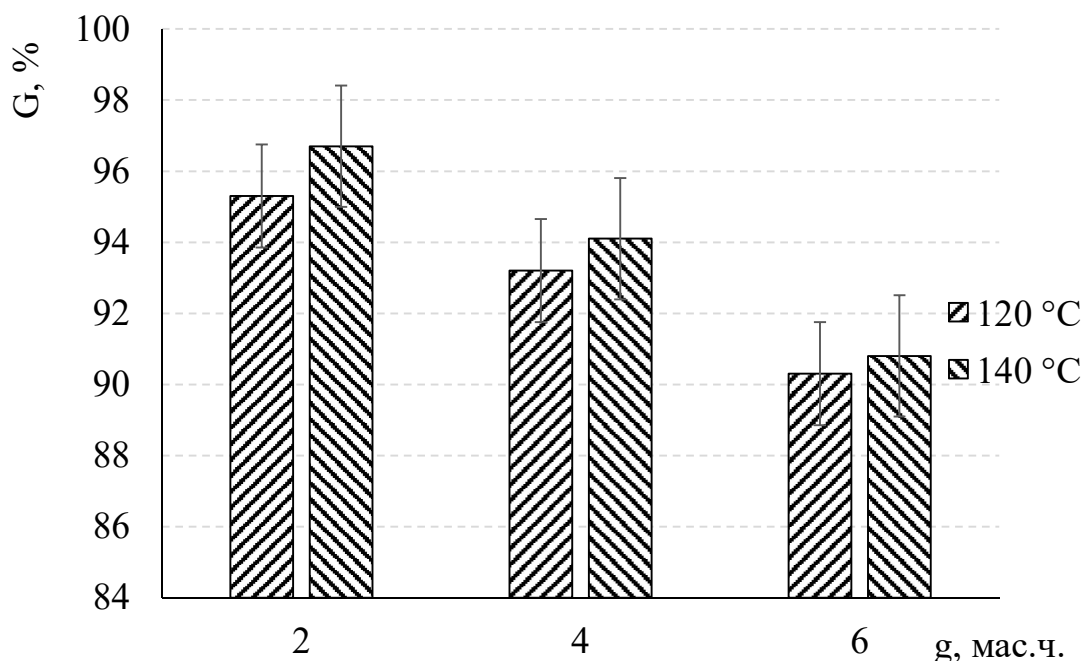


Рисунок 3.3 – Залежність вмісту гель-фракції епоксиполімерів від кількості модифікуючої добавки (розчин поліметилметакрилату)

3.2. Аналіз структури та характеру руйнувань модифікованих епоксиполімерів

Введення термопластичної добавки в кількості 20 мас.ч. призводить до формування неоднорідної структури епоксиполімеру, яка являє собою рівномірний розподіл коагульованої фази поліметилметакрилату в епоксиполімерній матриці (рисунок 3.4, а). Використання надлишкового вмісту розчину поліметилметакрилату є недоцільним, оскільки відсутня термодинамічна сумісність компонентів у твердому стані. Під час приготування розчину виявити несумісність складно, що пов'язано з наявністю розчинника в композиції. В процесі структурування системи розчинник видаляється, що призводить до коагуляції макромолекул поліметилметакрилату з виділенням його в окрему фазу, яка не розчинна у твердому стані в епоксиполімерній матриці.



а



б

Рисунок 3.4 – Розподіл термопластичного модифікатора в епоксиполімерній матриці: а – 20 мас.ч.; б – 10 мас.ч.

За меншого вмісту розчину поліметилметакрилату (10 мас.ч.) в композиції формується структура з коагульованими включеннями

					MP 0325.00.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		42

термопластичного модифікатора у вигляді окремої фази, розміри якої складають 2...8 мм (рисунок 3.4, б). Використання такого модифікованого полімеру з явним нерівномірним розподілом включень іншої фази є недоцільним, оскільки такі включення є концентраторами напружень.

Введення модифікуючої добавки в кількості 6 мас.ч. забезпечує формування структури епоксиполімеру з невеликою кількістю включень поліметилметакрилату у вигляді частинок розміром 0,5...1,5 мм, що значно менше порівняно з розмірами включень поліметилметакрилату з вмістом його в композиції 10 мас.ч. (рисунок 3.5, а).

Подібну структуру утворює епоксиполімерний матеріал модифікований поліметилметакрилатом в кількості 4 мас.ч. (рисунок 3.5, б). Відмінність полягає у меншій кількості коагульованих частинок поліметилметакрилату в епоксиполімерній матриці.

У випадку використання модифікуючої добавки в кількості 2 мас.ч. в структурі епоксиполімеру виявлено декілька включень поліметилметакрилату розміром до 0,5 мм (рисунок 3.5, в), що вказує на формування майже однорідної структури.

За мінімального вмісту модифікуючої добавки 1 мас.ч. в структурі епоксиполімеру не виявлено включень поліметилметакрилату (рисунок 3.5, в). Це пов'язано з розчиненням оптимальної кількості макромолекул термопласту в епоксиполімерній матриці, що вказує на формування однорідної структури полімеру.

В результаті нанесення динамічного навантаження відбувається руйнування модифікованого епоксиполімерного покриття з вмістом поліметилметакрилату в кількості 6 мас.ч. (рисунок 3.6, а). Епоксиполімерне покриття руйнується з утворенням зони наскрізного відшарування покриття від поверхні субстрату, що вказує на низьку ударну та адгезійну міцність модифікованого епоксиполімерного покриття.

					MP 0325.00.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		43



а



б



в



г

Рисунок 3.5 – Розподіл термопластичного модифікатора в епоксиполімерній матриці: а – 6 мас.ч.; б – 4 мас.ч.; в – 2 мас.ч.; г – 1 мас.ч.

Зона руйнування епоксиполімерного покриття з вмістом модифікуючої доьавки в кількості 4 мас.ч. являє собою зону відшарування з тріщинами навколо ділянки нанесення динамічного навантаження без видалення покриття (рисунок 3.6, б).

Зони руйнування епоксиполімерного покриття з вмістом розчину поліметилметакрилату в кількості 2 масч. та 1 мас.ч. майже не відрізняються і являють собою ділянки з наскрізним руйнуванням покриття в зоні нанесення динамічного навантаження (рисунок 3.6, в, г).

					МП 0325.00.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		44



а



б



в



г

Рисунок 3.6 – Характер руйнування епоксиполімерного покриття з вмістом термопластичного модифікатора в епоксиполімерній матриці: а – 8 мас.ч.; б – 6 мас.ч.; в – 4 мас.ч.; г – 2 мас.ч.

Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата

MP 0325.00.000 ПЗ

Арк.

45

ВИСНОВКИ

Встановлено, що високе значення межі міцності на стискання (78,4 МПа) мають епоксиполімери з вмістом розчину поліметилметакрилату 2 мас.ч. після витримки зразків за кінцевої температури 120°C протягом 4 год. З підвищенням вмісту модифікуючої добавки до 4 мас.ч. та 6 мас.ч. відбувається зниження міцності на стискання, що пов'язано з пластифікуючим ефектом через наявність в епоксиполімерній матриці макромолекул поліметилметакрилату.

Проведення термічної обробки за ступінчастим режимом з витримкою за температури 140°C забезпечує незначне підвищення межі міцності на стискання (87,1 МПа) епоксиполімерів з вмістом розчину поліметилметакрилату в кількості 2 мас.ч. Це пов'язано з додатковим структуруванням епоксиполімерної матриці, за рахунок утворення додаткових хімічних зв'язків між кінцевими групами епоксидної смоли та затверджувача.

Підвищення ударної міцності на 45% модифікованих епоксиполімерів (4 мас.ч.) до 4,1 Дж пов'язано з наявністю включень термопластичної добавки, яка перешкоджає поширенню тріщини під впливом динамічного навантаження.

Найвищий ступінь структурування (95,3%) мають модифіковані епоксиполімери з вмістом модифікуючої добавки 2 мас.ч. у випадку структурування полімеру за температури 140°C протягом 4 год, що пов'язано з підвищенням рухливості макромолекул епоксидного в'язучого та наближення реакційноздатних груп макромолекул з наступним утворенням додаткових хімічних зв'язків.

За мінімального вмісту модифікуючої добавки (1 мас.ч.) відбувається розчиненням макромолекул термопласту в епоксиполімерній матриці, що вказує на формування однорідної структури полімеру.

					MP 0325.00.000 ПЗ	Арк.
						46
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Zhang R. Research development on the toughness and performance of epoxy resin-based composites in low-temperature environments // *Applied and Computational Engineering*. – 2023. – Vol. 7, No. 3. – P. 25-34.
2. Najafi M., Ansari R., Darvizeh A. Effect of cryogenic aging on nanophased fiber metal laminates and glass/epoxy composites // *Polymer Composites*. – 2018. – Vol. 40. – P. 2523-2533
3. Mishnev M. V., Korolev A. V., Bartashevich E. V., Ulrikh D. V. Effect of long-term thermal relaxation of epoxy binder on thermoelasticity of fiberglass plastics: multiscale modeling and experiments // *Polymers*. – 2022. – Vol. 14, No. 9. – P. 1712.
4. Chistyakov, E. M., Terekhov, I. V., Shapagin, A. V., Filatov, S. N., & Chuev, V. P. (2019). Curing of epoxy resin DER-331 by hexakis (4-acetamidophenoxy) cyclotriphosphazene and properties of the prepared composition. *Polymers*, 11(7), 119.
5. Zhang Y., Chen F., Liu W. та ін. Rheological behavior of the epoxy/thermoplastic blends during the reaction induced phase separation // *Polymer*. – 2014. – Vol. 55, № 19. – P. 4983-4989
6. Brooker R. D., Kinloch A. J., Taylor A. C. The morphology and fracture properties of thermoplastic-toughened epoxy polymers // *J. Adhes.* – 2010. – Vol. 86. – P. 726-741.
7. Geers M. G. D., Kouznetsova V. G., Brekelmans W. A. M. Multi-scale computational homogenization: Trends and challenges // *J. Comput. Appl. Math.* – 2010. – Vol. 234. – P. 2175-2182.
8. Polunin S. V., Gorbunova I. Yu., Kerber M. L., Lukashov N. I., Mzhachikh I. E., Kryuchkov I. A. Investigation of the properties of epoxy polymers modified with thermoplastics // *Kompozitsionnye materialy*. – 2022. – No. 5–6. – P. 34-39.

					MP 0325.00.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		47

9. Bezmelnitsyn A. V., Sapozhnikov S. B. Multiscale Modeling and Formation Analysis of Technological Interlaminar Stresses in Thick-Walled GFRP Rings // Perm Natl. Res. Polytech. Univ. Mech. Bull. – 2017. – № 2. – P. 5-22.

10. Bargmann S., Klusemann B., Markmann J., Schnabel J. E., Schneider K., Soyarslan C., Wilmers J. Generation of 3D representative volume elements for heterogeneous materials: A review // Prog. Mater. Sci. – 2018. – Vol. 96. – P. 322-384.

11. Rayhan S. B., Rahman M. M. Modeling elastic properties of unidirectional composite materials using ansys material designer // Procedia Struct. Integr. – 2020. – Vol. 28. – P. 1892-1900/

12. Yang Y., Xian G., Li H., Sui L. Thermal aging of an anhydride-cured epoxy resin // Polym. Degrad. Stab. – 2015. – Vol. 118. – P. 111-119.

13. Korokhin R. A., Shapagin A. V., Solodilov V. I., Zvereva U. G., Solomatin D. V., Gorbatkina Y. A. Epoxy polymers modified with polyetherimide. Part I: rheological and thermomechanical characteristics // Polymer Bulletin. – 2021. – Vol. 78, No. 3. – P. 1573-1584.

14. Yin J. B., Yang J., Liu X. D. та ін. Advances in toughening modification methods and mechanisms of epoxy resins // Thermosetting Resins. – 2013. – Vol. 28, № 4. – P. 46-52.

15. Zhao Y., Chen Z. K., Liu Y. та ін. Simultaneously enhanced cryogenic tensile strength and fracture toughness of epoxy resins by carboxylic nitrile-butadiene nano-rubber // Compos. Part A: Appl. Sci. Manuf. – 2013. – Vol. 55. – P. 178-187.

16. Yang Y., Xian G., Li H., Sui L. Thermal aging of an anhydride-cured epoxy resin // Polymer Degradation and Stability. – 2015. – Vol. 118. – P. 111-119.

17. Li K., Wang K., Zhan M. S., Wen X. The change of thermal-mechanical properties and chemical structure of ambient cured DGEBA/TEPA under accelerated thermo-oxidative aging // Polymer Degradation and Stability. – 2013. – Vol. 98. – P. 2340-2346.

					MP 0325.00.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		48

18. Korolev A., Mishnev M., Vatin N. I., Ignatova A. Prolonged thermal relaxation of the thermosetting polymers // *Polymers*. – 2021. – Vol. 13, Article No. 4104.

19. Korolev A., Mishnev M., Zherebtsov D., Vatin N. I., Karelina M. Polymers under load and heating deformability: modelling and predicting // *Polymers*. – 2021. – Vol. 13, Article No. 428.

20. Arzhakov M. Relaxation in physical and mechanical behavior of polymers : monograph. – Boca Raton (FL, USA) : CRC Press, 2019.

21. García-Moreno I., Caminero M. Á., Rodríguez G. P., López-Cela J. J. Effect of thermal ageing on the impact and flexural damage behaviour of carbon fibre-reinforced epoxy laminates // *Polymers*. – 2019. – Vol. 11, Article No. 80.

22. Daghia F., Zhang F., Cluzel C., Ladeveze P. Thermo-mechano-oxidative behavior at the ply's scale: the effect of oxidation on transverse cracking in carbon-epoxy composites // *Composite Structures*. – 2015. – Vol. 134. – P. 602-612.

23. He Y. X., Li Q., Kuila T. та ін. Micro-crack behavior of carbon fiber reinforced thermoplastic modified epoxy composites for cryogenic applications // *Compos. Part B: Eng.* – 2013. – Vol. 44, № 1. – P. 533-539.

24. Liu Y., Qu C. B., Feng Q-P. та ін. Enhancement in mode II interlaminar fracture toughness at cryogenic temperature of glass fiber/epoxy composites through matrix modification by carbon nanotubes and n-butyl glycidyl ether // *Nanomaterials*. – 2015. – Vol. 2015. – P. 5-8.

25. Park J.-M., Kim D.-S., Kong J.-W., et al. Interfacial evaluation and self-sensing on residual stress and microfailure of toughened carbon fiber/epoxy-amine terminated (AT)-polyetherimide (PEI) composites // *Composites Part B: Engineering*. – 2007. – Vol. 38, No. 7–8. – P. 833-846.

26. Wu S. J., Lin T. K., et al. Properties of cyanate ester-cured epoxy/polyphenylene oxide blends as a matrix material for Kevlar fiber composites // *Journal of Adhesion Science and Technology*. – 2000. – Vol. 14, No. 11. – P. 1423-1438.

					MP 0325.00.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		49

27. Feng Q., Yang J., Liu Y. та ін. Simultaneously enhanced cryogenic tensile strength, ductility and impact resistance of epoxy resins by polyethylene glycol // J. Mater. Sci. Technol. – 2014. – Vol. 30, № 1. – P. 90-96.

28. Yang J. P., Chen Z. K., Yang G. та ін. Simultaneous improvements in the cryogenic tensile strength, ductility and impact strength of epoxy resins by a hyperbranched polymer // Polymer. – 2008. – Vol. 49, № 13. – P. 3168-3175.

29. Liu R., Wang J., Li J., Jian X. An investigation of epoxy/thermoplastic blends based on addition of a novel copoly(aryl ether nitrile) containing phthalazinone and biphenyl moieties // Polym. Int. – 2015. – Vol. 64, № 12. – P. 1786-1793.

30. Brooker R. D., Kinloch A. J., Taylor A. C. The morphology and fracture properties of thermoplastic-toughened epoxy polymers // J. Adhes. – 2010. – Vol. 86, № 7. – P. 726-741.

31. Abe Y., Gunji T. Oligo- and polysiloxanes // Prog. Polym. Sci. – 2004. – Vol. 29, № 3. – P. 149-182.

32. Властивості епоксидних смол [Електронний ресурс] – Режим доступу: <https://www.specialchem.com/plastics/guide/epoxy-resin>

33. Властивості поліметилполікклілату [Електронний ресурс] – Режим доступу: <https://jumei-acrylic.com/understanding-plexiglass-features-benefits-and-applications>

34. Властивості дихлоретану [Електронний ресурс] – Режим доступу: https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/1_2-Dichloroethane#section=Flash-Point

					MP 0325.00.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		50