

Міністерство освіти і науки України

Луцький національний технічний університет

(повне найменування вищого навчального закладу)

Факультет Митної справи, матеріалів та технологій

(повне найменування факультету)

Кафедра Матеріалознавства

(повна найменування кафедри)

КВАЛІФІКАЦІЙНА РОБОТА
ЗА СТУПЕНЕМ ВИЩОЇ ОСВІТИ «БАКАЛАВР»

ОПТИМІЗАЦІЯ СТРУКТУРИ ТА ВЛАСТИВОСТЕЙ
МОДИФІКОВАНИХ ЕПОКСИДНИХ КОМПОЗИТІВ /
OPTIMIZATION OF THE STRUCTURE AND
PROPERTIES OF MODIFIED EPOXY COMPOSITES

спеціальність 132 «Матеріалознавство»

(шифр і назва спеціальності)

освітня програма «Індустріальний інжиніринг та менеджмент»

(назва освітньої програми)

Виконав: здобувач вищої освіти

групи ПМ (ПМ)-41

Борис Сергій Олександрович

_____ (підпис)

Керівник:

к.т.н., доцент

Боярська Інна Володимирівна

_____ (підпис)

Кваліфікаційну роботу

допущено до захисту

«12» червня 2025р.

Гарант освітньої програми:

к.т.н., доцент

Гусачук Дмитро Анатолійович

Луцьк – 2025 року

ЛУЦЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

Факультет митної справи, матеріалів та технологій
Кафедра матеріалознавства
Ступінь вищої освіти: бакалавр
Галузь знань: 13 Механічна інженерія
Спеціальність: 132 Матеріалознавство
Освітня програма: Індустріальний інжиніринг та менеджмент

ЗАТВЕРДЖУЮ
Завідувач кафедри

Мельничук М.Д.

"11" / 02 2025 року

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

Горис Сергій Олександрович
(прізвище, ім'я, по батькові)

1. Тема роботи Оптимізація структури та властивостей епоксидних композицій

керівник роботи Гориска Гіна Валодимирівна, к.т.н., доц.
(прізвище, ім'я, по батькові, науковий ступінь, члене звання)

затверджені наказом вищого навчального закладу від 07 02 2025 року № 48/1-02

2. Строк подання здобувачем вищої освіти кваліфікаційної роботи «05» червня 2025р.

3. Вихідні дані до роботи склад матеріалу, режим термічної обробки

4. Зміст розрахунково-пояснювальної записки (перелік питань, які потрібно розробити)

1. Технічне оформлення
2. Експериментальна частина
3. Технічна частина

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

- Фізико-механічні характеристики матеріалів (слайд 1)
- Властивості наповнювачів (слайд 2)
- Результати аналізу адгезійної міцності (слайд 3, 4)
- Результати впливу модифікатора на адгезію (слайд 5)
- Визначення розривної міцності методом розриву (слайд 6)
- Вплив кількості модифікатора (слайд 7)
- Результати структурного оформлення (слайд 8)

6. Консультанти розділів роботи

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		завдання видав	завдання прийняв
Н. контроль	Мискевич Є.В. роцеш	11.02.25	13.06.25

7. Дата видачі завдання «11» 02 2025 р.

КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

№ з/п	Назва етапів кваліфікаційної роботи	Термін виконання етапів кваліфікаційної роботи	Примітка
1.	Темізм обґрунтування	06.05.2025	викон.
2.	Експериментальна частина	20.05.2025	викон.
3.	Технічна частина	03.06.2025	викон.

Здобувач вищої освіти

Борис О.
(прізвище та ініціали)

Керівник кваліфікаційної роботи

Борис О.
(прізвище та ініціали)

АНОТАЦІЯ

Борис С.О. Оптимізація структури та властивостей модифікованих епоксидних композитів. Рукопис.

Кваліфікаційна робота бакалавра

ОП «Індустріальний інжиніринг та менеджмент» спеціальності 132 матеріалознавство.

Луцький національний технічний університет. Луцьк, 2025.

Робота складається з текстової та графічної частин.

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

Пояснювальна записка складається з 45 сторінок і містить такі розділи: технічне обґрунтування, експериментальна частина, технічна частина.

Також пояснювальна записка містить 7 таблиць, 5 рисунків, 19 літературних джерел та додаток.

Графічна частина складається з 8 аркушів формату А4, які розміщені в додатку до А.

Ключові слова: епоксиполімер, епоксикомпозит, структурування, модифікація.

					БР 0525.00.000 ПЗ			
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата				
Розробив		Борис		11.06.25	Оптимізація структури та властивостей модифікованих епоксидних композитів	Літ.	Арк.	Аркушів
Перевірів		Боярська		11.06.25			3	45
Н. контр.		Мисковець		13.06.25		ЛНТУ		
Затверд.		Мельничук		18.06.25		каф. матеріалознавства, гр. ПМ(ІІМ)- 41		

ЗМІСТ

ВСТУП.....	6
1 ТЕХНІЧНЕ ОБГРУНТУВАННЯ.....	7
1.1. Загальні відомості про епоксидні композитні матеріали та їх характ властивості.....	7
1.2. Структура епоксидних композитів та методи її дослідження.....	15
1.3. Застосування епоксидних композиційних матеріалів.....	18
1.4. Основні висновки, вибір об'єктів та формулювання завдань досліджень.....	20
2 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА.....	22
2.1. Характеристика вибраних матеріалів.....	22
2.2. Характеристика методів досліджень.....	27
2.3. Особливості отримання та властивості епоксидних композитів.....	28
3 ТЕХНІЧНА ЧАСТИНА.....	36
3.1. Вплив технології формування на характер структурування епоксидних композитів.....	36
3.2. Заходи з охорони праці та навколишнього середовища при розробці матеріалів на основі епоксикомпозитів.....	40
ВИСНОВКИ.....	43
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	44
ДОДАТКИ	

					БР 0525.00.00.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		5

ВСТУП

На сьогодні впровадження полімеркомпозитних матеріалів у промислове виробництво набуло особливої важливості, адже з розвитком науки та техніки все актуальнішим стає питання заміни дорогих металевих матеріалів більш економічно вигідними альтернативами. Особливої популярності набули композити на основі епоксидних смол.

Епоксидні полімери характеризуються унікальним поєднанням властивостей – адгезійних, механічних, електричних тощо, – що робить їх незамінними в багатьох сферах, таких як виробництво клеїв, лакофарбових матеріалів, компаундів та армованих пластиків. Саме завдяки цим властивостям епоксидні смоли посідають важливе місце серед промислових полімерів. Важливість їх полягає не лише в обсягах виробництва, а й у стратегічному значенні, адже їх застосовують у виробках підвищеної відповідальності. Інтенсивно розвивається виробництво, впровадження та вдосконалення нових видів епоксидних полімерів і композицій на їхній основі.

Одним із ключових напрямів у створенні композицій з високими механічними, технологічними та експлуатаційними властивостями є покращення методів дослідження їхньої структури. Окрім традиційних методів, таких як електронна й оптична мікроскопія, рентгеноструктурний аналіз, ІЧ-спектроскопія, доцільним є впровадження новітніх підходів, зокрема програмних засобів аналізу, як це продемонстровано у даній роботі.

Актуальність досліджень, спрямованих на вивчення якісного й кількісного впливу наповнювачів і модифікаторів на структуру та поведінку полімерної матриці, є безсумнівною, оскільки вони мають значну наукову цінність.

					БР 0525.00.00.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		5

РОЗДІЛ 1

ТЕХНІЧНЕ ОБГРУНТУВАННЯ

1.1. Загальні відомості про епоксидні композитні матеріали та їх характерні властивості

Епоксидні полімери представляють собою широку категорію високомолекулярних сполук, які утворюються шляхом полімеризації епіхлоргідрину з різними фенольними сполуками – зокрема діанами або новолачними смолами, що містять у своїй структурі епоксидну групу – особливу реакційно здатну функціональну групу.

Отримані у результаті полімеризації речовини з розгалуженою структурою відомі як епоксидні смоли [1–3]. У початковому стані вони є твердими, крихкими матеріалами з невисокою молекулярною масою та температурою розм'якшення в межах 300...360 К. Вони добре розчиняються в органічних розчинниках, таких як ацетон, толуол тощо.

Розчини таких смол мають високов'язку консистенцію та клеючі властивості. Додавання ароматичних амінів, двохосновних кислот або фенольних сполук викликає процес тверднення, у результаті якого матеріал втрачає здатність до плавлення й розчинення, набуваючи нових фізичних характеристик.

Температура тверднення залежить від складу початкової суміші, зокрема від співвідношення полімеру та твердника, і може коливатись від кімнатної до 470 К. Відомо близько десяти типів епоксидних смол, які можуть тверднути під дією близько двадцяти різних твердників. Затверділі епоксидні полімери характеризуються низькою густиною (1,14...1,25 г/см³), високою хімічною стійкістю та сильною адгезією до поверхонь різної природи (метали, неметали), а також високими технологічними властивостями. Значною перевагою є сумісність з іншими полімерними матеріалами (наприклад,

					БР 0525.00.00.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		5

фенолоформальдегідними), що дозволяє компенсувати недоліки окремих компонентів композиції.

До класу епоксидних композиційних матеріалів [1, 2, 4] належать переважно продукти реакції епіхлоргідрину з діолами, дифенолами або поліфенолами. Це переважно олігомери з молекулярною масою 300...4000, серед яких домінують діанові смоли.

Також до епоксидних смол належать аліциклічні сполуки з однією або кількома епоксидними групами, принаймні одна з яких знаходиться у циклі [4]. Ці сполуки, як правило, мають індивідуальну хімічну структуру і утворюються в результаті окиснення ненасичених органічних сполук. Сюди ж належать епоксидні поліолефіни, в яких функціональні групи розташовані вздовж головного полімерного ланцюга. Всі перелічені речовини виробляються у промислових масштабах.

У ролі твердників для епоксидних смол виступають як окремі хімічні сполуки, так і їх суміші – олігомери або комбінації речовин із різними молекулярними масами та реакційно здатними групами. Тверднення може відбуватись як за участі речовин лужної природи (аміни, амідни, основи Льюїса), так і кислотної (ангідриди, феноли, кислоти Льюїса) [2, 3].

Механізм тверднення включає утворення або гетерополімеру через реакцію з багатофункціональними зшиваючими агентами, або гомополімеру внаслідок каталізованої полімеризації епоксидних груп. Багато зшиваючих агентів виконують також каталітичну функцію, сприяючи формуванню змішаних структур із гетеро- та гомополімерними фрагментами [9].

Кількість твердника підбирається з урахуванням технологічних параметрів (в'язкість, тепловий ефект реакції тощо) та експлуатаційних вимог. Як каталізатори полімеризації використовують добавки в кількості 2...10 мас. ч. на 100 мас. ч. смоли. У разі використання діанових смол і первинних амінів, ангідридів та інших реагентів як твердників, каталізатори вводяться у менших кількостях – 0,05...1,5 мас. ч.

					БР 0525.00.00.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		5

1.1.1. Епоксидні клеї

Епоксидні клеї являють собою складні композиційні системи, до складу яких входять не лише смола й твердники, але й модифікуючі агенти, наповнювачі, розчинники. Завдяки великій варіативності хімічного складу [1, 5] клеї цієї групи відрізняються за фізико-механічними та технологічними властивостями [2]. Однією з ключових характеристик є висока адгезійна міцність у широкому температурному діапазоні. Низька усадка під час тверднення сприяє формуванню клейових плівок з мінімальними залишковими напруженнями.

Серед епоксидних клеїв виділяють системи, що тверднуть за участі:

- аліфатичних, ароматичних та ациклічних амінів;
- дициандіаміду й його похідних;
- ангідридів;
- поліамідів;
- фенольних компонентів;
- каучуків;
- поліуретанів;
- кремнійорганічних сполук.

Ці клеї мають добрі технологічні властивості й можуть застосовуватись у різних фізичних формах: рідких, порошкових, плівкових, у вигляді прутків [1]. Композиції з латентними твердниками зберігають експлуатаційні властивості протягом тривалого часу. Залежно від формули, процес тверднення відбувається в межах температур 15...200 °С за тиску до 1 МПа. Міцність з'єднань зберігається навіть при варіаціях товщини клейового шару, а також характеризується високою стабільністю в умовах експлуатації.

Задля задоволення потреб сучасної промисловості постійно розробляються нові клеї, зокрема теплостійкі епоксидно-поліімідні й епоксидно-карборанові [5, 6], а також системи, здатні тверднути за низьких температур, у водному середовищі тощо. Зокрема, плівкові клеї типу ВК-41 з температурою тверднення

					БР 0525.00.00.000 ПЗ	Арк.
						5
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

80...120 °С демонструють міцність з'єднань, що дорівнює або перевищує характеристики клеїв, які тверднуть при 170...180 °С. Такі системи вигідні при склеюванні елементів, чутливих до високих температур, наприклад, дуралюмініу.

Поширене застосування епоксидних клеїв потребує розробки методик оцінки їхніх характеристик та впливу різних чинників на працездатність з'єднань [7–9].

Формування адгезійної взаємодії обумовлене міжмолекулярними силами: Ван-дер-Ваальса, водневими, ковалентними тощо [2]. Прямо оцінити силу цих зв'язків складно, однак їх ефективність можна опосередковано визначити за крайовим кутом змочування та механічними властивостями з'єднання. Менший кут змочування зазвичай корелює з вищою адгезійною міцністю [9].

Зростання концентрації функціональних груп у полімері зазвичай покращує адгезію, хоча надлишок полярних груп може обмежити рухливість макромолекул [10, 11]. Одних лише оптимальних термодинамічних характеристик недостатньо – важливі також змочуваність та реологічні властивості клею. Якщо клей не встигає проникнути в мікротріщини до завершення процесу з'єднання, можуть утворюватися порожнини – джерела локалізації напруг [12].

Структура поверхні субстрату також впливає на кут змочування. Підвищення температури прогрівання клею зменшує його в'язкість, знижує кут змочування та зменшує міцність з'єднань, одночасно збільшуючи площу адгезійного руйнування.

У сучасних дослідженнях значна увага приділяється процесу формування адгезійного контакту. Мікрореологічні явища на межі поділу є первинним етапом утворення зв'язку. Структура й властивості граничного шару залежать від хімічної природи та мікротопографії субстрату, що обумовлюється орієнтаційним ефектом, довгодіючими силами та ентропійними факторами.

Адгезійне руйнування на межі поділу трапляється рідко; зазвичай відбувається когезійне руйнування, тобто порушення структури граничного

					БР 0525.00.00.000 ПЗ	Арк.
						5
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

шару. Мікропорожнини, кліматичні фактори та концентрація напруги в цій зоні роблять її найбільш вразливою [15]. Проте правильна підготовка поверхні та дотримання технологічного процесу забезпечують когезійний характер руйнування.

Фізичний стан клейової плівки впливає на когезійну міцність: при температурах вище точки склування (T_c) головну роль відіграє густина хімічних зв'язків, а нижче – міжмолекулярна взаємодія.

Швидкість прикладення навантаження також є критичним чинником [13]. Зі зростанням швидкості зростає руйнівна напруга. При низьких температурах переважає крихке руйнування, особливо в жорстких полімерних системах.

Додавання пластифікаторів і модифікаторів знижує концентрацію напруг в зонах тріщин, що уповільнює втомне руйнування. Водночас, перевищення оптимальної концентрації пластифікатора призводить до зниження когезійної міцності.

Отже, для достовірного прогнозування когезійних властивостей необхідно враховувати не лише хімічний склад і фізичний стан клею, але й режим прикладення навантажен.

1.1.2. Епоксидні компаунди

Компаунди – це полімерні матеріали, які можуть бути як наповненими, так і ненаповненими, та призначені для заливки або просочування елементів електронної й радіоелектронної апаратури. Їх функціональне призначення залежить від типу обладнання: вони можуть виконувати механічну опорну функцію, слугувати діелектричним середовищем, забезпечувати цілісність конструкції, а також захищати її від вологи. Така функціональна багатогранність зумовила потребу у створенні широкого спектра компаундів для різних галузей.

Серед усіх типів найбільшого поширення набули саме епоксидні компаунди, що обумовлено їх низькою усадкою, високою адгезією, твердненням без виділення летких речовин, а також відмінними механічними та діелектричними характеристиками [1]. Однією з ключових переваг епоксидних

					БР 0525.00.00.000 ПЗ	Арк.
						5
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

полімерів є їхня здатність зберігати цілісність у умовах обмеженої деформації, що зумовлює їх широке застосування у компаундних матеріалах.

Основним недоліком епоксидних компаундів є їх порівняно невисока термостійкість, що обмежує сферу застосування у виробках, які функціонують за екстремальних температурних умов.

За своїм складом і властивостями епоксидні компаунди поділяються на такі основні групи: жорсткі ненаповнені просочувальні компаунди; жорсткі наповнені заливні компаунди; еластичні компаунди; компаунди з низькомолекулярними пластифікаторами; компаунди, пластифіковані каучуками; компаунди, модифіковані іншими термореактивними смолами.

До обов'язкових компонентів епоксидних компаундів належать епоксидна смола та твердник. Як правило, використовуються низькомолекулярні олігомери ЕД-20 і ЕД-16, що забезпечують знижену в'язкість готового продукту. Для систем ізоляційного призначення найчастіше застосовують ангідриди, які сприяють формуванню компаундів із кращими діелектричними характеристиками. У випадку холодного тверднення використовують первинні аміни, такі як ГМДА або ПЕПА. Найпоширенішим наповнювачем є мелений кварц, а кількість можливих пластифікаторів і модифікаторів дуже велика та характеризується різноманітністю хімічної природи.

Як зазначено у пластифікатори вводяться з метою підвищення еластичності компаундів: зниження модуля пружності, підвищення межі деформації та зменшення в'язкості. Хоча пластифікатор не може повністю перетворити жорстку смолу на еластичний матеріал, він значно знижує крихкість і підвищує ударну міцність, а також покращує заливні властивості композиції. Однак покращення одних властивостей часто супроводжується погіршенням інших. Тому остаточний склад компаунду формується з урахуванням комплексу вимог до кінцевого матеріалу.

					БР 0525.00.00.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		5

Суттєвим недоліком є погіршення діелектричних властивостей при введенні пластифікаторів: збільшуються діелектричні втрати, які зміщуються до нижчих температур, а також знижується електрична міцність і опір.

Фізико-механічні та електричні характеристики компаундів значною мірою залежать від рівня дефектності їх макроструктури. Найбільш чутливими до структурних порушень є такі властивості, як вологостійкість, герметичність, міцність і діелектрична стійкість у вологих умовах.

У той же час деякі характеристики, зокрема густина і діелектрична проникність, залежать переважно від об'ємної частки наповнювача і вважаються «структурно-нечутливими». Модуль пружності займає проміжне положення – він змінюється під впливом як наповнювачів, так і особливостей структури.

1.1.3. Епоксидні лакофарбові покриття

Епоксидні смоли широко використовуються як плівкоутворювальні компоненти в складі лакофарбових матеріалів. Основна галузь їх застосування – антикорозійний захист металевих конструкцій і виробів, а також захист бетонних, пластикових, дерев'яних поверхонь тощо. Приблизно половина всього світового обсягу виробництва епоксидних смол припадає саме на цю сферу використання [6].

З метою розширення функціональних можливостей лакофарбових композицій епоксидні смоли часто модифікують іншими речовинами: кам'яновугільними смолами, алкідними поліестерами, нітратом целюлози, полісульфідами, низькомолекулярними каучуками тощо [7].

Епоксидні лакофарбові покриття можуть бути представлені як традиційними системами, що містять 40–50 % органічних розчинників, так і новими композиціями з низьким або нульовим вмістом летких органічних сполук. Матеріали з високим вмістом розчинників умовно поділяють на дві категорії:

– системи, де основними плівкоутворювачами є діанові епоксидні олігомери (наприклад, ЕД-20, Е-40, Е-41, Е-33, Е-45, Е-49, Е-05К);

					БР 0525.00.00.000 ПЗ	Арк.
						5
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

– системи на основі співконденсатів цих олігомерів з іншими функціональними сполуками.

Зростаючий інтерес до альтернативних систем із низьким вмістом розчинників обумовлений потребою в покращенні умов праці, зниженні шкідливих викидів, зменшенні втрат матеріалу під час застосування, а також зростанням вартості розчинників. У зв'язку з цим розвиток епоксидних лакофарбових матеріалів ведеться за трьома основними напрямками: розробка водорозчинних композицій, створення систем з використанням активних розчинників, які вступають у реакцію утворення просторової сітки, створення порошкових фарб.

Як і всі лакофарбові покриття, епоксидні не можуть повністю ізолювати металеву поверхню від дії зовнішнього середовища. Проте їх ефективність полягає у здатності гальмувати електрохімічні процеси на межі з металом, знижувати швидкість дифузії агресивних агентів (кисню, води, кислот, іонів електролітів), забезпечувати електрохімічний захист або пасивацію металу шляхом введення пігментів чи інгібіторів корозії. Важливими факторами також є адгезійна здатність та деформаційно-міцнісні характеристики плівки [2].

1.1.4 Епоксидні армовані пластики

Армовані пластики — це композиційні матеріали, які поєднують полімерну матрицю з відносно невисокими показниками пружності та міцності із високоміцними волокнами високої молекулярної маси. Найбільш ефективні склопластики, боропластики та вуглепластики виготовляються на основі епоксидних зв'язуючих [1, 7]. Такий вибір обумовлений унікальними властивостями епоксидних полімерів, які роблять їх ідеальними матрицями для створення композицій.

Фіброкомполіти суттєво відрізняються від однорідних полімерів і пластиків, наповнених порошками, завдяки своїй багатофазній структурі. Вони складаються з безперервної матриці, що заповнює простір між армуючими волокнами, та самих волокон — високомодульних і високоміцних, які можуть

					БР 0525.00.00.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		5

мати орієнтоване або хаотичне розташування. Матриця забезпечує зв'язок між волокнами і передає їм прикладені навантаження, тоді як волокна несуть основну частку механічних зусиль.

Гнучкість у виборі типів волокон (за походженням, напрямом орієнтації) і в'язучих речовин дозволяє створювати широкий спектр композитів із регульованими властивостями. Більшість армованих пластиків демонструють характеристики (міцність, адгезію, хімічну стійкість, технологічність), які суттєво перевищують властивості окремих компонентів або суттєво від них відрізняються. Найважливішою перевагою таких матеріалів є високе відношення міцності до маси.

Питомі міцність і жорсткість епоксидних композитів у кілька разів перевищують аналогічні показники найкращих марок сталі чи титану. Завдяки цьому такі матеріали широко застосовуються в авіації, ракетобудуванні, космічній техніці та транспорті, де критично важливою є мінімізація маси конструкцій. Епоксидні полімери є основними в'язучими у високоміцних і високомодульних пластиках, що зумовлює інтенсивні дослідження саме цієї категорії матеріалів.

Армовані пластики є структурно неоднорідними гетерогенними системами з імовірнісною, але часто близькою до впорядкованої, внутрішньою організацією. Властивості таких систем значною мірою визначаються їх мікроструктурою [10]: просторовим розміщенням матриці та наповнювача, характером межі розділу між ними, а також кількістю та природою структурних дефектів. Нерегулярність внутрішньої будови істотно ускладнює кількісний аналіз структури, визначення характеру взаємодії компонентів і встановлення кореляції між структурою матеріалу та його фізико-механічними характеристиками.

1.2. Структура епоксидних композитів та методи її дослідження

					БР 0525.00.00.000 ПЗ	Арк.
						5
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

Для створення ефективних композиційних матеріалів необхідно забезпечити міцний, стабільний до термічного і гідролітичного впливу зв'язок між полімерною матрицею та поверхнею наповнювача. Такий зв'язок має забезпечити сумісну роботу компонентів композиції. З цією метою важливим є утворення хімічних, стійких до гідролізу зв'язків між функціональними групами епоксидного полімеру та реакційно-активними групами на поверхні неорганічного наповнювача.

Найбільш поширеними серед неорганічних наповнювачів є оксиди та силікати. Саме для цих матеріалів найбільш детально вивчено хімічну структуру поверхні. Варто зазначити, що загальні закономірності для оксидів застосовні і до металевих поверхонь, які, як правило, мають оксидні плівки.

Основною характеристикою таких поверхонь є наявність гідроксильного шару, до складу якого входять як слабокислотні групи (наприклад, SiOH, BOH), так і амфотерні (AlOH, BeOH). Кількість цих груп може бути значною і вони відіграють ключову роль у взаємодії з епоксидними смолами. Окрім гідроксильних груп, на поверхнях гідрофільних неорганічних матеріалів також адсорбуються молекули води, кількість яких залежить від вологості навколишнього середовища. Ця волога негативно впливає на адгезію, перешкоджаючи формуванню хімічних і водневих зв'язків, особливо за умов тверднення при кімнатній температурі.

Особливо інтенсивна сорбція води спостерігається, коли до складу наповнювача входять водорозчинні або легко гідролізуючі компоненти, зокрема оксиди лужних або лужноземельних металів. У такому випадку на поверхні може формуватись водний шар, товщина якого може відповідати десяткам або навіть сотням мономолекулярних шарів.

Через високу адсорбційну здатність, поверхня неорганічних наповнювачів часто вкрита не лише водою, а й органічними забрудненнями з повітря, що суттєво знижує якість адгезії. Склад таких забруднень є надзвичайно варіативним.

					БР 0525.00.00.000 ПЗ	Арк.
						5
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

Молекулярна взаємодія між полімером і наповнювачем може відбуватись як шляхом утворення ковалентних зв'язків, так і за рахунок фізичних взаємодій (ван-дер-ваальсових, водневих тощо), що сприяють змочуванню та формуванню міжфазного шару [13]. При цьому ключовим є стан поверхні наповнювача, оскільки адсорбовані молекули можуть перешкоджати повноцінній взаємодії.

У результаті реакції епоксидної смоли з наповнювачем переважно утворюються зв'язки типу С–О, які відповідають за високу адгезію. Водночас ці зв'язки схильні до гідролізу, що погіршує водостійкість матеріалу. Для покращення характеристик проводять хімічну модифікацію поверхні наповнювача — наприклад, введенням біфункціональних молекул, здатних утворювати стійкі зв'язки типу Si–O–Si або C–C [9, 10].

Полімерний шар поблизу межі поділу фаз – так званий граничний шар – має інші властивості, ніж основний об'єм полімеру [6]. Через нього передаються механічні навантаження, тому його структура і властивості критично впливають на експлуатаційні характеристики композиту.

Товщина граничного шару визначається ефективною глибиною впливу поверхні наповнювача, що зазвичай оцінюється непрямими методами – через релаксаційні властивості, густину, коефіцієнт теплового розширення, сорбційні характеристики [10]. При введенні наповнювача спостерігається зниження густини полімеру, розпушення структури, збільшення температури склування та обмеження рухливості макромолекулярних ланцюгів.

Ці спостереження суперечать ефекту ущільнення полімеру при підвищенні тиску, що також веде до зростання температури склування. Якби обмеження рухливості було вираженим лише біля поверхні наповнювача, можна було б очікувати появу двох температур склування (як у двофазних системах) або щонайменше суттєвого розширення діапазону переходу. Проте зазвичай цього не фіксується.

Глибина впливу залежить від типу взаємодії: ван-дер-ваальсові сили обмежують її кількома молекулярними шарами, тоді як полярні орієнтаційні

					БР 0525.00.00.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		5

взаємодії (особливо для епоксидних олігомерів та отверджувачів) мають більший просторовий радіус. Оскільки ці молекули здатні до орієнтації під впливом поверхні, можна очікувати, що з ростом молекулярної маси в процесі тверднення товщина орієнтованого шару також зростатиме. За приблизними оцінками, ця товщина не перевищує 1000 Å.

Міжмолекулярні сили за своєю природою характеризуються коротким радіусом дії. Проте в ряді випадків впливи від поверхні поділу фаз можуть поширюватися на значно більші відстані. Зокрема, у рідких середовищах експериментально зафіксовано міжфазну взаємодію на відстанях до кількох сотень ангстремів [18], хоча спостережувані ефекти залишаються незначними. У дослідженнях, проведених на прикладі рідинних сумішей і поверхні кварцу, встановлено, що зони зі зміненим складом можуть досягати товщини 0,2–3,0 мкм, тобто значно перевищувати характерний радіус дії адсорбційних сил. У таких зонах зміна концентрації речовин може досягати 20–30%. При цьому як товщина, так і властивості зміненого шару істотно залежать від фізико-хімічного стану твердої поверхні.

Окрім модифікації структури полімеру поблизу межі поділу, в епоксидних композиціях часто фіксується підвищена концентрація макродефектів, таких як пори та мікротріщини. Їх виникнення пов'язане з неповноцінним змочуванням наповнювача, локальними внутрішніми напругами, а також з переважним зародженням газових бульбашок саме на межі розділу фаз. Забруднення, присутні на поверхні наповнювача, додатково погіршують адгезійні властивості та сприяють формуванню дефектів у граничному шарі.

Варто зазначити, що в порівнянні з іншими термореактивними полімерними системами, епоксидні смоли є менш схильними до зазначених негативних проявів, що зумовлено їх кращими змочувальними характеристиками та стабільністю структури на межі поділу.

1.3. Застосування епоксидних композиційних матеріалів

					БР 0525.00.00.000 ПЗ	Арк.
						5
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

Результати порівняльних експериментальних досліджень фізико-механічних, теплофізичних, корозійних і зносостійких властивостей нових і відомих захисних покриттів свідчать про високий експлуатаційний потенціал нових матеріалів, а також про доцільність їх використання для захисту технологічного обладнання від зношування та корозії [5].

Розроблені композиції впроваджено на підприємствах харчової, хімічної, радіолокаційної та нафтопереробної промисловості в Тернопільській і Львівській областях. У процесі експлуатаційних випробувань встановлено ефективність нових покриттів, особливо при захисті металоконструкцій від лужного середовища (наприклад, КОН) та атмосферної корозії, характерної для транспортних систем і контейнерів. Після випробувань покриття не зазнали видимих дефектів: не виявлено слідів відшарування, корозійних уражень або механічних пошкоджень.

Техніко-економічна ефективність нових покриттів полягає у зниженні витрат на матеріали, трудомісткість нанесення та подовженні строку служби. Їхнє впровадження забезпечує збільшення міжремонтного інтервалу в 3,0...3,5 рази, підвищення стійкості до корозії в 2,5...2,7 рази і до зносу – в 2,0...2,2 рази.

Промислові випробування підтвердили високі характеристики епоксидних покриттів із двокомпонентними дисперсними наповнювачами. Це вказує на необхідність масштабного впровадження таких матеріалів у різні галузі промисловості України.

У сучасній ракетно-космічній техніці клейові з'єднання мають надзвичайно широке застосування [21]. Вони забезпечують високу втомну міцність, добру аеродинаміку, стійкість до впливу високих і низьких температур, радіації та вакууму, дозволяють з'єднувати різномірні матеріали і знижувати вагу конструкцій. Епоксидні клеї використовують для приклеювання теплозахисних шарів, кріплення композиційних і неметалічних елементів до металів,

					БР 0525.00.00.000 ПЗ	Арк.
						5
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

виготовлення корпусів, сопел, шарнірів поворотних сопел, а також для монтажу сонячних батарей.

У вузлах ракетної техніки епоксидні клеї застосовують для закріплення теплоізоляційних матеріалів. Найбільше сучасним вимогам відповідають плівкові клеї на основі модифікованих епоксидних смол. Вони не потребують високого тиску при склеюванні й не виділяють летких речовин при твердненні. Процес склеювання відбувається за температур близько 393 К.

У космічній техніці також широко використовуються спінювані епоксидні композиції, які здатні тверднути без додаткового нагрівання. Спінення відбувається за участі фізичних (фреони) або хімічних (водень) газоутворювачів. Епоксидні пінопласти (ПЕ-1, ПЕ-2) застосовуються як теплоізоляційні, герметизуючі та вібростійкі матеріали.

У харчовій промисловості епоксидні лакофарбові матеріали використовують для внутрішнього покриття металевої консервної тари. Вони повинні бути стійкими до стерилізації, дії консервантів, механічного впливу та мати добру адгезію. Цим вимогам найбільше відповідають епоксифенольні лаки.

Висока адгезія епоксидів до металів, полімерів, бетону, їх хімічна інертність, атмосферо- і водостійкість забезпечують широке застосування у виготовленні покриттів для ємностей (вино, соки, молоко), рибопереробного обладнання, апаратури хлібопекарської промисловості, бункерів тощо.

Епоксидні компаунди активно застосовують для просочування та заливки електро- і радіоелементів, оскільки вони мають високі електроізоляційні властивості, стійкі до агресивних середовищ і характеризуються високою адгезією.

Композиції на основі епоксидних полімерів використовують як зв'язуючі для пластмас, клеїв, емалей, лакофарбових матеріалів, герметиків, пінопластів тощо. Поєднання з дегтевими речовинами дозволяє створювати економічні композиції для полімербетонів і мастик. Наприклад, фураноепоксидні композити

					БР 0525.00.00.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		5

застосовуються для гідроізоляції залізобетонних споруд, а фосфороорганічні – для виготовлення самозатухаючих і вогнетривких покриттів.

Епоксидні фарби використовують для антикорозійного захисту сталі, легких сплавів і склопластику в агресивних умовах, включаючи морське й прісне середовище, ґрунт, бензин, мастила та розчинники. Емалі з вмістом розчинників до 7–10 % застосовують у нафтогазовій галузі, на трубопроводах, мостах, у транспортному будівництві. Порошкові епоксидні фарби знаходять застосування в електроізоляції, електротехніці та автомобілебудуванні.

1.4. Основні висновки, вибір об'єкту та формулювання завдань досліджень

Основною метою даної дипломної роботи є оптимізація структури та властивостей епоксидного композиційного матеріалу (ЕКМ) шляхом введення відповідних модифікуючих компонентів, їх раціонального добору, а також подальше дослідження структури отриманого композиту за допомогою сучасних методів аналізу.

У якості полімерної матриці доцільно використовувати низькомолекулярну епоксидно-діанову смолу марки ЕД-20, яка є однією з найбільш поширених у виробництві епоксидних композицій. Введення наповнювачів і модифікаторів дає змогу суттєво змінити мікроструктуру полімерної основи, що, у свою чергу, істотно впливає на функціональні властивості кінцевого матеріалу.

Науково доведено, що цілеспрямоване дозування добавок до епоксидної матриці дозволяє покращити адгезійну міцність, термостійкість, хімічну інертність, технологічність та інші експлуатаційні характеристики композитів. У зв'язку з цим одне з ключових завдань дослідження полягає у доборі ефективних пластифікаторів, здатних істотно покращити характеристики матеріалу, та в оптимізації рецептури з метою досягнення бажаного результату.

Вивчення якісного та кількісного впливу наповнювачів і модифікуючих речовин на стан полімерної матриці є актуальним напрямом сучасної полімерної

					БР 0525.00.00.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		5

науки та має значну практичну цінність. Для аналізу структури композитів доцільно застосовувати комплекс методів: пластмасографію, металографічні дослідження, електронну мікроскопію, диференційно-термічний аналіз, оптичну мікроскопію тощо.

У межах роботи необхідно вирішити такі науково-практичні завдання:

підібрати оптимальний склад епоксидного композиційного матеріалу (вибір епоксидного зв'язуючого, твердника та функціональних наповнювачів);

дослідити вплив пластифікаторів на адгезійно-міцнісні характеристики композиту;

виготовити і проаналізувати мікро- та макрошліфи створеного матеріалу.

					БР 0525.00.00.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		5

РОЗДІЛ 2

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

2.1. Характеристика вибраних матеріалів

У якості основного вихідного компоненту у роботі використано епоксидно-діанову смолу марки ЕД-20 згідно з вимогами стандарту ГОСТ 10587-84. Цей матеріал є в'язкою прозорою рідиною з масовою часткою епоксидних груп у межах 20,0...22,5% та вмістом летких речовин 0,2...0,8%.

Смола ЕД-20 характеризується високою технологічністю в процесах переробки, що забезпечує можливість створення на її основі широкого спектра полімерних матеріалів – покриттів, клеїв, герметиків, мастик, компаундів тощо [1]. Важливою перевагою є здатність смоли тверднути як за нормальних умов, так і при підвищених температурах без необхідності застосування пресового або термічного обладнання. При цьому процес тверднення не супроводжується виділенням побічних продуктів, що дозволяє отримати матеріал із мінімальною пористістю та високою щільністю.

Серед експлуатаційно важливих властивостей смоли слід відзначити добру адгезію до різних поверхонь, високу теплостійкість, механічну міцність, а також низьку гігроскопічність і невелику усадку під час затверднення.

Основні фізико-хімічні характеристики незатвердженої епоксидної смоли ЕД-20 наведені в таблиці 2.1.

Для переведення епоксидної смоли у терморективний стан як твердник використовувався поліетиленполіамін (ПЕПА) згідно з технічними умовами ТУ 6-02-594-70. Даний компонент забезпечує ефективне структурування епоксидних смол за умов кімнатної або зниженої температури, а також при підвищеній вологості. За зовнішнім виглядом ПЕПА є рідиною, колір якої варіюється від світло-жовтого до темно-бурого, без наявності механічних домішок.

					БР 0525.00.00.000 ПЗ	Арк.
						5
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

Таблиця 2.1 – Фізико-механічні властивості смоли ЕД-20

Показник	Значення показника
Щільність, г/см ³	1,19...1,2
Молекулярна маса	390...430
Руйнівне напруження, МПа при:	
розтязі	20...50
стиску	120...150
згині	60...80
зрізі	45...55
Твердість за Брінелем, МПа	115...125
Теплостійкість за Мартенсом, °С	74...75

З метою підвищення еластичності полімерної матриці до складу композиції було введено додаткові компоненти. Зокрема, використовувалася аліфатична епоксидна смола марки ДЕГ-1 (ТУ 6-05-1645-73), яка є дигліцидиловим ефіром діетиленгліколю. Для додаткової модифікації полімеру застосовувався також поліефірний пластифікатор – дибутиловий ефір поліетиленглікольадипінату (ПДЕА), що відповідає вимогам ТУ 6-05-433-78 [23].

Фізико-хімічні характеристики зазначених модифікуючих компонентів наведені в таблицях 2.2 і 2.3.

Таблиця 2.2 – Фізичні властивості пластифікатора ПДЕА

Показник	Значення показника
Щільність при 20°С, кг/м ³	1100...1125
Показник заломлення при 20°С	1,463...1,465
В'язкість при 20°С, МПа·с	250...400

Таблиця 2.3 – Фізико-механічні характеристики смоли ДЕГ-1

Показник	Значення показника
Зовнішній вигляд	Низьков'язка рідина від світло-жовтого до коричневого кольору
Масова частка епоксидних груп, %	26
Масова частка іонів хлору, %, не більше	0,04
Масова частка омилюваного хлору, %, не більше	1,4
Масова частка гідроксильних груп, %, не більше	-
Масова частка летких речовин, %, не більше	1,5
Динамічна вязкість, при $(25 \pm 0,1)^\circ\text{C}$, Па·сек, не більше	0,07
Розчинність у воді	-

Для покращення хімічних, фізико-механічних та теплофізичних властивостей полімерної матриці, а також з метою дослідження особливостей процесу її структурування, у роботі застосовано комплекс різнофункціональних наповнювачів. До їх числа входять лускатий графіт, дисперсний фторопласт-4, оксид міді та подрібнене вуглецеве волокно [14].

Вуглецеві волокна є одним із найпоширеніших армувальних наповнювачів у полімерних композитах, що обумовлено їх унікальним поєднанням високої міцності, значного модуля пружності та низької густини [14]. Завдяки цим властивостям вони ефективно підвищують несучу здатність та експлуатаційну надійність композитів.

Оксид міді (CuO), що в природі представлений мінералом теноритом (мелаконітом) чорного кольору, може бути отриманий шляхом прокалювання

					БР 0525.00.00.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		5

гідроксокарбонату міді(II) $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$ або нітрату міді(II) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$. Цей компонент має здатність окислювати речовини при нагріванні, перетворюючи вуглець на діоксид вуглецю, водень – на воду, при цьому сам відновлюється до металічної форми.

Графіт, що є майже чистим вуглецем, широко використовується як твердий змащувальний матеріал у полімерних системах. Він характеризується високою теплопровідністю, електропровідністю, хімічною інертністю, а також здатністю покращувати антифрикційні властивості композиту, підвищувати його розмірну стабільність і стійкість до агресивних середовищ.

Фторопласт-4, відомий своєю низькою силою тертя, демонструє схильність до повзучості під навантаженням навіть при кімнатній температурі. Його введення до складу композиції дозволяє зменшити коефіцієнт тертя матеріалу, що є важливим для застосувань, пов'язаних з рухомими або зношуваними деталями.

					БР 0525.00.00.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		5

Таблиця 2.4 – Властивості наповнювачів композиційних матеріалів на основі епоксидної смоли

Наповнювач	Густина, кг/м ³	Форма частинок	Розмір частинок, мкм	Твердість, МПа	Температура плавлення, °С	Теплопровідність, Вт/(м·К)	Границя міцності на розтяг, МПа	ТКЛР, 10 ⁻⁶ К ⁻¹
Лускатий графіт	1750-1800	Луско-подібна	-	-	3500	103-120	7-21	3,7-4,1
Порошок оксиду міді (II)	6510	Дисперсний порошок	0,05-0,063	-	1447	-	-	-
Дисперсний фторопласт	2150-2220	Дисперсний порошок	0,01 – 0,1	30-40	590	0,24	14-35	250
Вуглецеві волокна	1600-1800	Дискретні волокна	-	-	3650	83-125	1500-2500	15-19

Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата
------	------	----------	--------	------

БР 0525.00.00.000 ПЗ

Арк.

5

2.2. Характеристика методів досліджень

2.2.1. Методи визначення дослідження структури епоксидних композитів

Ступінь тверднення композиційних матеріалів і захисних покриттів оцінювали шляхом визначення вмісту гель-золь-фракції. Метод базується на здатності фрагментів полімерного матеріалу, які не включені до просторової сітки, екстрагуватися органічним розчинником. Екстракцію проводили в апараті Сокслета, що функціонував в автоматичному режимі [15].

Дослідження проводили на зразках у формі пластин розміром 40×70 мм і товщиною до 0,5 мм. Процес екстрагування здійснювали в ацетоні протягом 8 годин. Після завершення екстракції зразки сушили при температурі 393 К до досягнення сталої маси.

Зважування зразків до та після екстрагування проводили з використанням аналітичних лабораторних ваг з точністю 0,0001 г. Вміст гель-фракції в наповнених пластифікаторами епоксидних композитах розраховували за формулою:

$$G = 100 - (M_1 - M_2) \cdot 100\% / M_1,$$

де M_1 , M_2 – маса композиту до і після екстракції.

2.2.2 Методи дослідження фізико-механічних характеристик

Одним із ключових критеріїв надійності та довговічності епоксидного композиту є його адгезійно-міцнісні характеристики. Вони значною мірою залежать не лише від компонентного складу системи, а й від особливостей взаємодії на межі поділу між полімерною матрицею та наповнювачем.

На сучасному етапі найбільш поширеним і інформативним методом оцінювання адгезійної міцності є метод "грибків" при нормальному відриві [16, 17]. У цьому методі досліджуваний зразок наносять на торцеву поверхню сталевих стержнів, що мають форму грибків. Площа склеюваної поверхні становить 2 см^2 .

					БР 0525.00.00.000 ПЗ	Арк.
						5
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

Випробування виконуються за допомогою розривної машини типу УММ-5 із швидкістю переміщення нижньої траверси 2 мм/хв. Грибки закріплюють у спеціальні втулки, що фіксують зразок у машині, після чого проводиться вимірювання зусилля, за якого відбувається руйнування з'єднання. Випробування проводять через 24 години після нанесення композиту та склеювання зразків. Межу адгезійної міцності визначають за формулою:

$$s_{ad} = \frac{F}{S},$$

де F – сила, при якій відбулось руйнування клейового з'єднання;

S – площа клейового з'єднання.

Міцність епоксидного композиційного матеріалу на стиск визначалася відповідно до вимог стандарту ГОСТ 25602-80 [18]. Для цього дослідні зразки виготовляли у формі циліндрів діаметром 10 мм і висотою 15 мм. Компоненти композиту заливали у відповідні форми, в яких вони проходили процес затверднення впродовж заданого проміжку часу.

Механічні випробування проводили на універсальній пресувальній машині типу УММ-5. Навантаження здійснювалося шляхом поступового стиснення з рівномірно зростаючим зусиллям до моменту повного руйнування зразка. Межу міцності при стиску розраховують за формулою:

$$s_{st} = \frac{q}{S},$$

де q – навантаження, при якому зразок зруйнувався;

S – площа поперечного перерізу зразка.

2.3. Особливості отримання та властивості епоксидних композитів

Розробка полімерної матриці є одним з ключових етапів у створенні ефективного епоксидного композиційного матеріалу. На цьому етапі, під час

					БР 0525.00.00.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		5

вибору епоксидної основи, твердника, модифікаторів та наповнювачів, необхідно враховувати їхній подальший вплив на структуру та властивості композиту.

При виготовленні виробів із епоксидних композиційних матеріалів (ЕКМ) можливе суттєве варіювання структури полімерної фази, що зумовлює відмінності у фізико-механічних властивостях навіть у випадках використання однієї і тієї ж смоли. Це пов'язано з впливом технологічних параметрів, зокрема температури, тиску, режимів нагрівання та охолодження, які відіграють важливу роль у формуванні остаточної структури композиту.

Для дослідження впливу пластифікаторів на властивості матриці у роботі було використано два варіанти композицій: ЕД-20 + ПЕПА + ДЕГ-1 (аліфатична епоксидна смола); ЕД-20 + ПЕПА + ПДЕА (дибутиловий ефір поліетиленглікольадипінату).

Проведені дослідження показали, що введення ПДЕА позитивно вплинуло на адгезійно-міцнісні характеристики матеріалу. Зокрема, відбулося помітне зростання адгезійної міцності у порівнянні з композитом, у якому як модифікатор використовували смолу ДЕГ-1. У другому випадку приріст адгезійної міцності був незначним.

Оцінювання адгезійної міцності проводилося методом нормального відриву (метод «грибків»), що дозволяє отримати об'єктивну кількісну оцінку зчеплення матеріалу з металевою поверхнею.

Результати досліджень приведені в табл. 2.5, 2.6, 2.7.

					БР 0525.00.00.000 ПЗ	Арк.
						5
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

Таблиця 2.5 – Результати оцінки адгезійної міцності за відсотковим співвідношенням площі поверхні розриву

Вміст пластифікатора, %/№ _{зр.}	S ₁ , %	S ₂ , %	A ₁ , %	A ₂ , %	Сума, %	Середнє значення, %
0/1	25,88	63,46	16,175	39,6625	55,8375	49,75625
0/2	22,6	50,25	14,125	31,40625	45,53125	
0/3	8,65	67,99	5,40625	42,49375	47,9	
10/1	37,57	56,95	23,48125	35,59375	59,075	52,03333
10/2	53,2	23,65	33,25	14,78125	48,03125	
10/3	36,53	41,86	22,83125	26,1625	48,99375	
20/1	56,34	55,19	35,2125	34,49375	69,70625	61,50208
20/2	29,86	53,36	18,6625	33,35	52,0125	
20/3	53,65	46,81	33,53125	29,25625	62,7875	
30/1	53,14	20,72	33,2125	12,95	46,1625	50,54375
30/2	40,25	52,35	25,15625	32,71875	57,875	
30/3	38	38,15	23,75	23,84375	47,59375	
40/1	21,86	32,73	13,6625	20,45625	34,11875	43,99583
40/2	39,81	41,12	24,88125	25,7	50,58125	
40/3	44,12	31,54	27,575	19,7125	47,2875	

Дані таблиці впливають з наступної формули:

$$A = (S \cdot 50) / 80,$$

де S₁, S₂ – результат розрахунку площі, покритої полімером за допомогою програми Photom 3.1.1

					БР 0525.00.00.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		5

Таблиця 2.6 – Результати вимірювання адгезійної міцності методом розриву

Вміст пластифікатора ПДЕА, %/№ _{зр.}	P, кг·с	σ_B , МПа	Середнє значення, МПа
0/1	280	14	22,63333
0/2	525	26	
0/3	558	27,9	
10/1	490	24,5	27,8
10/2	789	39,5	
10/3	388	19,4	
20/1	654	32,7	32,16667
20/2	574	28,7	
20/3	702	35,1	
30/1	556	27,8	26,4
30/2	518	25,9	
30/3	550	25,5	
40/1	390	18,5	19,63333
40/2	410	20,5	
40/3	388	19,9	

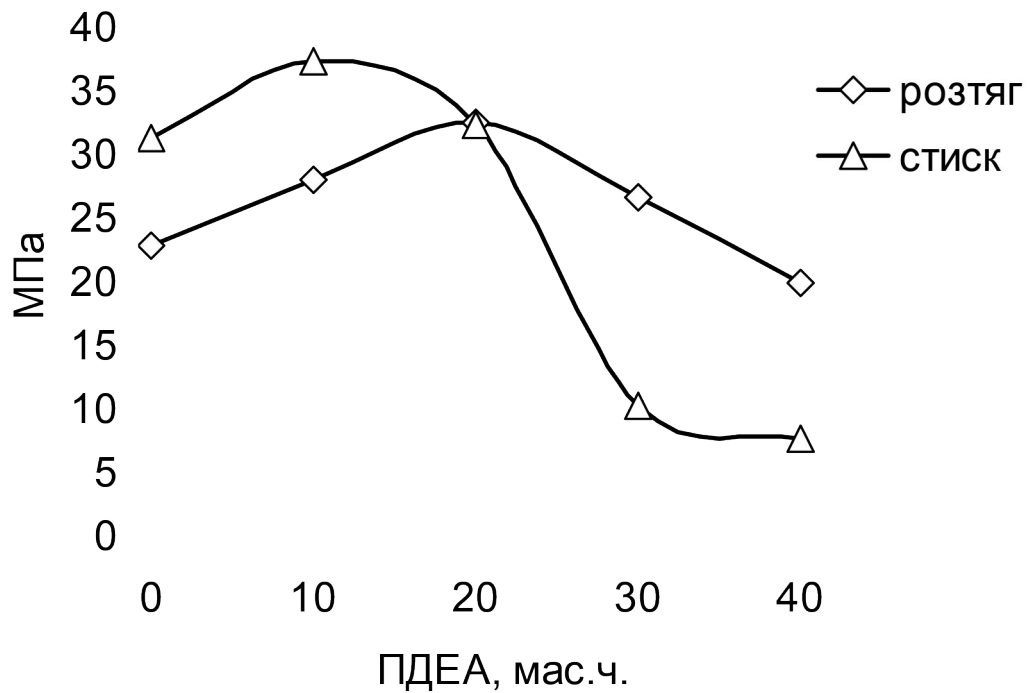


Рисунок 2.1 – Вплив кількості модифікатора ПДЕА на адгезійну міцність при розриві і стиску

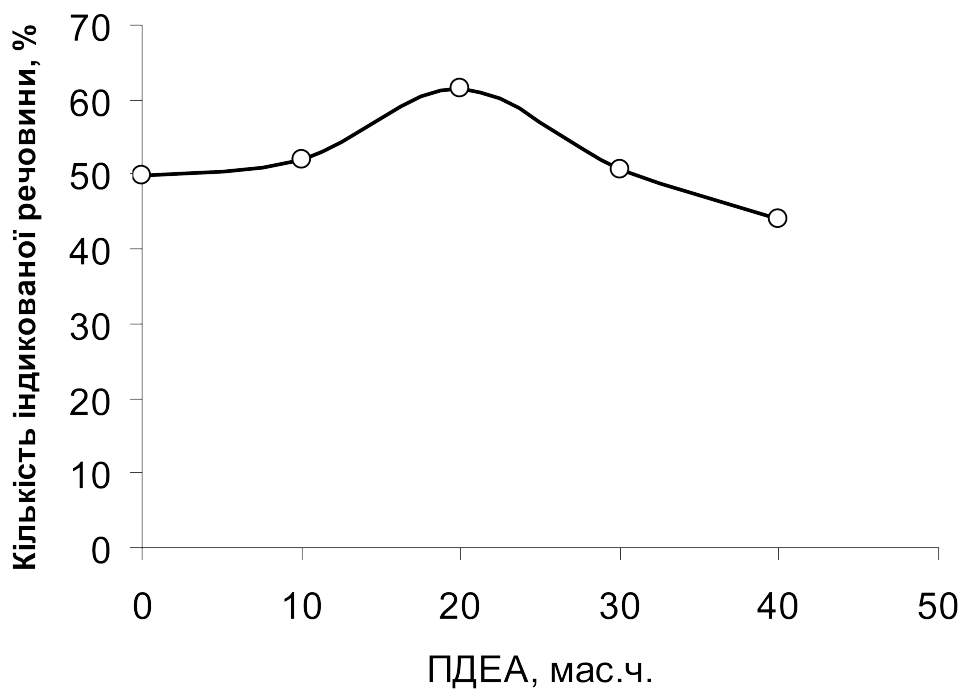


Рисунок 2.2 – Вплив кількості модифікатора на адгезійно-когезійний характер руйнування

Під час досліджень, що проводилися методом розриву, визначення адгезійної міцності здійснювалося шляхом фіксації навантаження, яке витримував клейовий шов до моменту його руйнування. Відповідно, чим більшим було прикладене навантаження, тим вищим вважався показник адгезійної міцності композиту.

Як видно з графіка на рисунку 2.1, максимальне значення міцності з'єднання спостерігалось при вмісті пластифікатора на рівні приблизно 20 мас. ч. Це свідчить про існування оптимального вмісту модифікуючої добавки, при якому досягається найкраще зчеплення матеріалу з металеву основу.

Результати випробувань зразків із використанням пластифікатора ДЕГ-1 наведено в таблиці 2.7.

Таблиця 2.7 – Результати вимірювання адгезійної міцності методом розриву

Вміст пластифікатора ДЕГ-1, %/№зр.	P, кг·с	σ_b , МПа	Середнє значення, МПа
0/1	70	3,5	15,66
0/2	310	15,5	
0/3	560	28	
10/1	430	21,5	19,96
10/2	448	22,4	
10/3	320	16	
20/1	225	11,25	10,87
20/2	210	10,5	
20/3	-	-	
30/1	50	2,5	10
30/2	-	-	
30/3	350	17,5	
40/1	80	4	7,3
40/2	220	11	

40/3	140	7	15,75
50/1	220	11	
50/2	410	20,5	

Як показано на обох графіках, найвищі значення адгезійної міцності досягаються при концентрації пластифікатора в межах 18–22 мас. ч., що можна розглядати як оптимальний діапазон введення добавки для забезпечення максимального зчеплення.

Для порівняння ефективності різних типів модифікаторів також наведено результати аналогічних досліджень, виконаних із використанням пластифікатора ДЕГ-1 (рисунок 2.3).

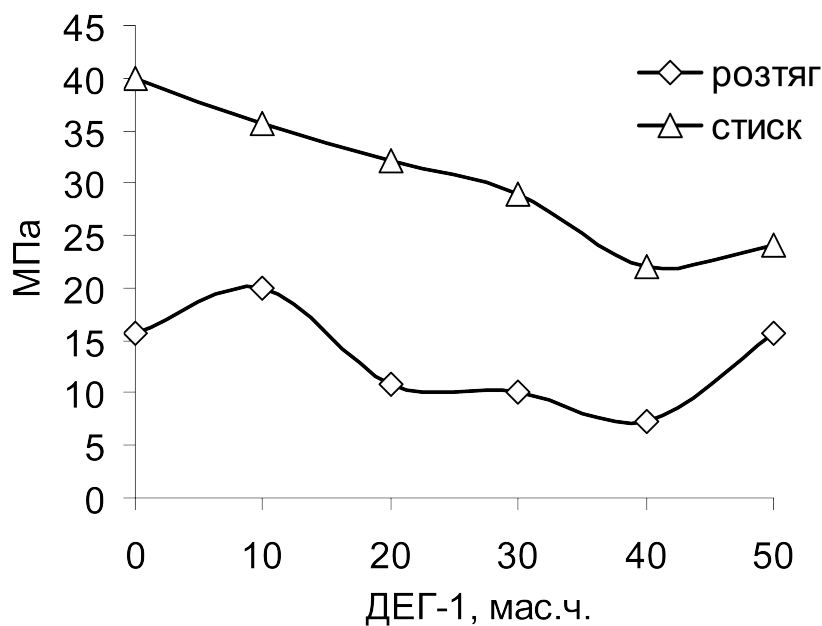


Рисунок 2.3 – Вплив кількості модифікатора ДЕГ-1 на адгезійну міцність при розриві і стиску

Таким чином, можна дійти висновку, що зростання адгезійної міцності клейового з'єднання безпосередньо корелює з когезійним характером його руйнування. Такий характер руйнування свідчить про наявність сильних внутрішніх зв'язків у межах полімерної фази, що, у свою чергу, вказує на високий

ступінь упорядкованості та ефективне структуроутворення в матриці епоксидного композиту.

З наведених результатів видно, що застосування пластифікаторів сприяє підвищенню властивостей. Зокрема, максимум характеристик спостерігається при введенні ДЕГ-1 у кількості 10 мас.ч. пластифікатора на 100 мас.ч. смоли і ПДЕА у кількості 20 мас.ч. пластифікатора на 100 мас.ч. смоли, що пояснюється оптимальною щільністю структурної сітки в'язучого та раціонально-підібраним стехіометричним співвідношенням між інгредієнтами системи.

					БР 0525.00.00.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		5

РОЗДІЛ 3 ТЕХНІЧНА ЧАСТИНА

3.1. Вплив технології формування на характер структурування епоксидних композитів

Процес виготовлення виробів на основі полімерної матриці з різнофункціональними наповнювачами включає кілька етапів, що визначають якість та експлуатаційні властивості кінцевого композитного матеріалу:

Підготовка компонентів – передбачає добір і підготовку в'язучих речовин, модифікаторів, твердників і наповнювачів.

Приготування формувальної суміші – здійснюється шляхом точного дозування (за масою або об'ємом) та ретельного змішування компонентів.

Формування виробів – реалізується шляхом заливки у форми, пресування, лиття під тиском тощо.

Термічна та механічна обробка – виконуються відповідно до етапів затверднення та подальшого формування структури матеріалу.

На етапі дозування доцільно застосовувати ваговий метод для твердих наповнювачів (волокна, порошки), тоді як рідкі компоненти (смоли, модифікатори, твердники) зручно дозувати об'ємно. Важливе значення має встановлення оптимального процентного співвідношення між компонентами, яке залежить від їхніх властивостей і умов подальшої експлуатації матеріалу.

Змішування формувальної маси є критично важливим процесом, оскільки саме від нього залежить однорідність і структурна цілісність композиції. На цей процес впливають:

- природа та форма частинок наповнювача,
- ступінь наповнення системи,
- тип змішувального обладнання (роторні змішувачі, ультразвукові установки, центрифуги тощо).

На етапі формування важливо забезпечити рівномірний розподіл маси в

					БР 0525.00.00.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		5

формі, уникнути явищ седиментації та забезпечити тиксотропну поведінку полімерного зв'язуючого. Для цього використовують вібростоли, розрівнювальні пристрої та інше обладнання.

Після формування відбувається термічна обробка, яка потребує врахування об'ємного розширення полімеру. Для запобігання деформаціям використовують спеціальні обмежувальні пристрої.

Наступним етапом є механічна або декоративна обробка готового виробу (за потреби), а також його маркування.

Термічна обробка має ключове значення для формування кінцевих властивостей композиту – міцності, термостійкості, зносо- та корозійностійкості. На ці характеристики впливають:

Швидкість нагріву – оптимальною для епоксидних композитів є $10\text{ }^{\circ}\text{C/хв}$, оскільки вона забезпечує рівномірне структурування без надлишкових внутрішніх напружень.

Температура полімеризації – залежить від типу смоли, властивостей твердника та стійкості до термодеструкції. Підвищення температури сприяє глибшому зшиванню та зменшенню вмісту гель-фракцій з 10–15 % до 2–8 %.

Час витримки – визначається геометрією виробу, температурним режимом, умовами експлуатації та економічною доцільністю.

Режим охолодження – критично важливий для зменшення залишкових напружень. Зазвичай для литих виробів застосовують охолодження на повітрі, тоді як для пресованих – разом із піччю.

Охолодження впливає на когезійну міцність, характер хімічних зв'язків, рівень пористості, дефектність і наявність сторонніх домішок. Правильно підібраний температурно-часовий режим дозволяє суттєво покращити надійність і довговічність матеріалу.

Умови охолодження в переважній більшості залежать від наступних чинників:

- 1) природи вибраного в'язуючого та наповнювачів;
- 2) особливостей сумісності (термодинамічної, кінетичної, механічної)

					БР 0525.00.00.000 ПЗ	Арк.
						5
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

інгредієнтів (чим менш сумісні, тим м'якший режим);

3) режимів нагріву (полімеризації) і витримки при температурі (чим жорсткіші попередні режими, тим бажаніший м'якший режим охолодження для зменшення появи напруг на попередніх етапах ТО).

Зазначимо, що запропонована технологічна схема дозволяє формувати композиційні структури з різним ступенем наповнення – від низького до високого.

На основі експериментальних досліджень, результати яких представлені на рисунку 3.1, встановлено, що підвищення вмісту наповнювачів позитивно впливає на рівень структурованості полімеркомпозиту. Це зумовлено посиленням взаємодії між структурними компонентами системи – полімерною матрицею та наповнювачем.

У діапазоні низького ступеня наповнення (до 40 мас. ч.) спостерігається значне варіювання значень ступеня структурованості. Із досягненням рівня наповнення понад 50 мас. ч. відзначається стабілізація цього параметра, яка зберігається при подальшому збільшенні кількості неорганічних компонентів.

Крім того, встановлено, що підвищення температури термостатування на завершальному етапі полімеризації до 453 К сприяє додатковому зростанню впорядкованості структури композиту. Оптимальною температурою виявилася 433 К, при якій досягається максимальний ступінь зшивання структурної сітки в'язучого, що забезпечує високий рівень структурованості системи – 96...98 %. У цьому температурному режимі досліджувана характеристика демонструє найвищу стабільність, а вміст гель-фракцій не перевищує 3 %, що є ознакою ефективного перебігу полімеризації.

					БР 0525.00.00.000 ПЗ	Арк.
						5
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

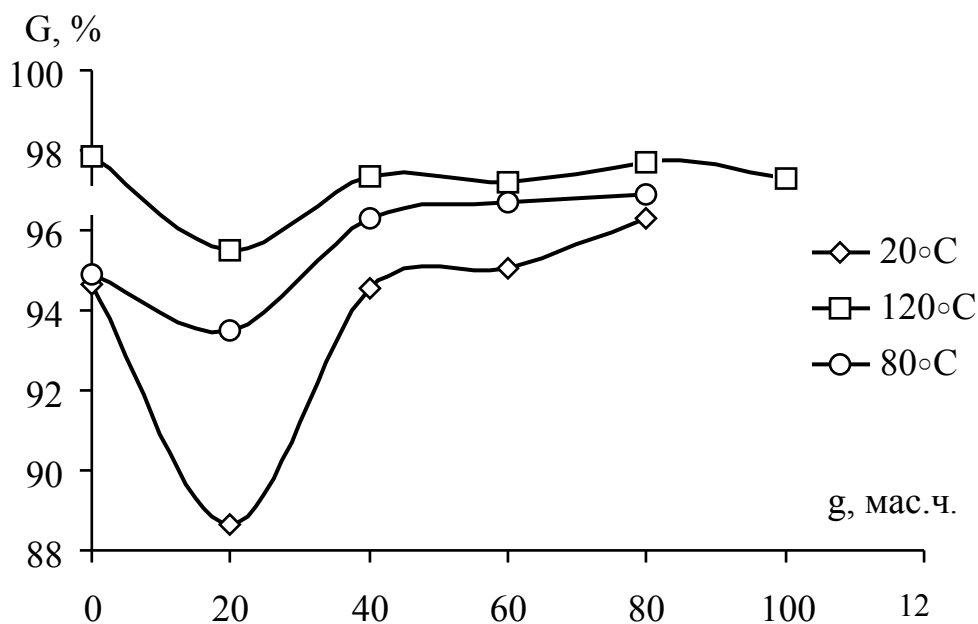


Рисунок 3.1 – Залежність ступеня структурування полімеркомпозиту від вмісту наповнювачів

Підтвердженням цього є зовнішній вигляд зразків отриманих після екстрагування (рис. 3.2). При цьому на зразках з кінцевою температурою термостатування 333 К відмічено існування значно більшої кількості борозен та тріщин, що підтверджує недостатню впорядкованість структурних елементів та степінь зшивання структурної сітки епоксиполімеру. Як видно з рисунку 3.2 введення наповнювачів в кількості 80 мас.ч. є найбільш виправданим для даного режиму полімеризації.

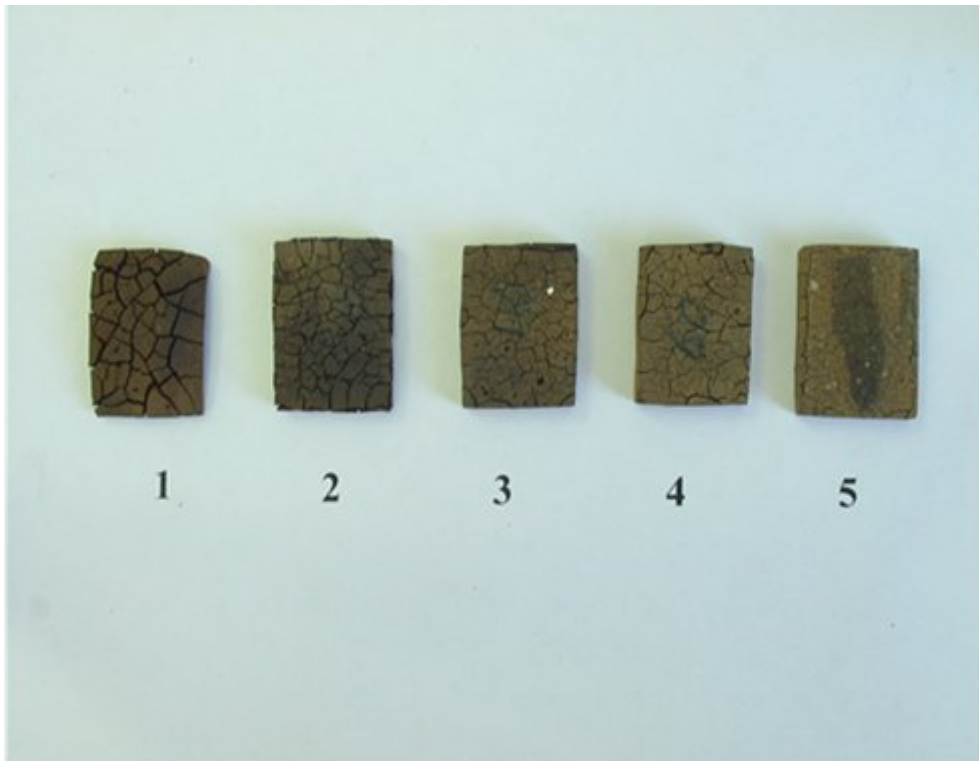


Рисунок 3.2 – Загальний вигляд зразків після екстрагування з вмістом наповнювачів:

1 - без наповнювача; 2 - 10 мас.ч.; 3 - 20 мас.ч.;
4 - 30 мас.ч.; 5 - 40 мас.ч.

Однак найкращі результати отримані при застосуванні третього етапу термостатування при температурі 433 К. Характерною ознакою при цьому є суттєве зменшення величини мікротріщин, їх орієнтованість в напрямку дії температурного поля.

3.2. Заходи з охорони праці та навколишнього середовища при розробці матеріалів на основі епоксикомпозитів

Процес розробки, синтезу та переробки епоксидних композиційних матеріалів (ЕКМ) передбачає використання хімічно активних компонентів, які можуть становити потенційну небезпеку для здоров'я працівників та довкілля. У зв'язку з цим важливим аспектом технологічного процесу є дотримання заходів з охорони праці та охорони навколишнього природного середовища.

					БР 0525.00.00.000 ПЗ	Арк.
						5
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

Безпечна робота з епоксидними смолами та твердниками. Епоксидні смоли (зокрема ЕД-20), а також твердники амінного типу (ПЕПА, ДЕГ-1) можуть викликати подразнення шкіри, слизових оболонок, алергічні реакції та мають кумулятивний ефект. Тому при роботі з ними необхідно:

використовувати засоби індивідуального захисту (ЗІЗ): рукавички з нітрилу або латексу, захисні окуляри, халати, респіратори типу Р-2 або Р-3;

проводити роботи в витяжних шафах або приміщеннях з локальною витяжною вентиляцією;

уникати прямого контакту речовин зі шкірою та вдихання парів компонентів;

– у разі проливання – негайно зібрати розлитий матеріал абсорбентом і утилізувати згідно з нормами.

Організаційно-технічні заходи. Робочі приміщення мають бути обладнані загальнообмінною припливно-витяжною вентиляцією.

На робочих місцях слід встановити інструкції з техніки безпеки, журнали реєстрації інструктажів і аварійних ситуацій.

Робітники мають пройти медичний огляд перед допуском до робіт та періодичну перевірку здоров'я.

Заборонено прийом їжі, куріння або зберігання особистих речей у зонах контакту з небезпечними речовинами.

Пожежна безпека. Епоксидні смоли та деякі розчинники, що використовуються у технології, є горючими. Для запобігання займання слід:

зберігати компоненти у герметичних ємностях, у спеціально відведених приміщеннях;

виключити джерела відкритого вогню, іскроутворення та перегрів;

мати на робочому місці вогнегасники (порошкові, пінні або вуглекислотні);

– організувати систему контролю температури при термічній обробці композитів.

Охорона навколишнього середовища. Викиди летких речовин повинні затримуватись фільтраційними або абсорбційними установками.

					БР 0525.00.00.000 ПЗ	Арк.
						5
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

Відпрацьовані матеріали, залишки смол, твердників та розчинників утилізуються як небезпечні відходи згідно з чинним законодавством України (ДСТУ, Накази Міндовкілля). Стічні води з виробництва не повинні потрапляти у каналізацію без попереднього очищення. Варто передбачати повторне використання та утилізацію упаковки від компонентів.

Екологічне проектування. Рекомендується використовувати менш токсичні та екологічно безпечні компоненти (біооснови, відновлювані модифікатори, фталат-вільні пластифікатори) при створенні нових формул композитів, що дозволить зменшити негативний вплив на довкілля та здоров'я персоналу [19].

					БР 0525.00.00.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		5

ВИСНОВКИ

1. У цій дипломній роботі було проведено оптимізацію складу полімерного композиту на основі епоксидно-діанової смоли ЕД-20 (100 мас. ч.), з використанням низькотемпературного отверджувача ПЕПА (12 мас. ч.) та пластифікаторів ПДЕА і ДЕГ-1 (по 20 мас. ч.).

2. Встановлено, що ступінь структурованості епоксиполімерної матриці значною мірою залежить від типу та концентрації пластифікаторів, особливо в межах середнього (до 20 мас. ч.) вмісту, а також від умов полімеризації системи.

3. Вивчено, як властивості пластифікаторів впливають на адгезійно-міцнісні й фізико-механічні характеристики епоксикомпозитних матеріалів. З'ясовано, що найкращі результати спостерігаються при додаванні до системи ПДЕА в кількості 20 мас. ч.

4. Проаналізовано вплив режимів термічної обробки на ступінь структурованості ЕКМ. З'ясовано, що максимальна кількість гель-фракцій спостерігається у зразках, термооброблених при температурах 80...120°C. Це пояснюється ефективним зшиванням структурної сітки в'язучого та мінімальними залишковими напруженнями, які виникають завдяки оптимальним умовам формування первинних вузлів зшивання на початковому етапі та активізації структуроутворення на фінальній стадії термостатування.

					БР 0525.00.00.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		5

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Гончаренко В. В., Коваленко І. В. Технологія композиційних матеріалів [Електронний ресурс]: навч. посібник. – Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2007. – 131 с.
2. Буренніков Ю. А., Сивак І. О., Сухоруков С. І. Нові матеріали та композити [Електронний ресурс] : навч. посібник. – Вінниця : ВНТУ, 2013. – 161 с.
3. Жуковська Н. В. та ін. Пористі полімерні матеріали. – Київ: Фітосоціоцентр, 2016. – 376 с.
4. Копань В. В. Композиційні матеріали [Електронний ресурс]: навч. посібник. – Вінниця : ВНТУ, 2004. – 200 с.
5. Вілінський В. О. Полімери: синтез, модифікація, структура і властивості [Електронний ресурс] : навч. посібник. – Житомир : ЖДУ ім. І. Франка, 2021. – 340 с.
6. Черниш І. Г. Неметалеві матеріали. – Київ : Кондор, 2025. – 408 с.
7. Полімерне матеріалознавство, частина 2 [Електронний ресурс] : навч. посібник. – Львів : НУ "Львівська політехніка", 2019.
8. Полімерні композиційні матеріали в ракетно-космічній техніці [Електронний ресурс] : навч. посібник. – Запоріжжя : ЗНУ, 2020.
9. Стухляк П.Д., Букетов А.В., Добротвор І.Г. Епоксикомпозитні матеріали, модифіковані енергетичними полями. – Тернопіль: Збруч, 2008. – 208 с.
10. Полімерні композиційні матеріали в ракетно-космічній техніці. Підручник / Є.О. Джур, Л.Д. Кучма, Т.А. Манько та ін. – К.: Вища освіта, 2003. – 399 с.
11. Савчук П.П., Рудь В.Д., Кашицький В.П., Мельник О.Д. Оптимізація складу та дослідження впливу різнофункціональних наповнювачів на

					БР 0525.00.00.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		5

зносостійкість епоксикомпозиту // Наукові нотатки. – 2001. – Випуск 9. – С. 244-249.

12. Жидецький В.Ц., Джигерей В.С., Мельников А.В. Основи охорони праці. Підручник. – Вид. 2-е, доп. – Львів: Афіша, 2001. – 176 с.

13. Эрдей Т.Я. Основы строения материи. – М.: Мир, 1976. – 438 с.

14. Будівельне матеріалознавство: Підручник / За ред. П.В. Кривенка. – К.: ТОВ УВПК “ЕксОб”, 2004. – 704 с.

15. Бадищук В.І. Розробка епоксикомпозитів модифікованих зовнішніми полями для захисту устаткування від корозії і спрацювання: Автореф. дис... к-та техн. наук: 05.02.01 – Луцьк: ЛДТУ, 2005. – 20 с.

16. Кашицький В.П. Розробка захисних покриттів з підвищеною зносостійкістю на основі епоксидних композитів, модифікованих кремнійорганічним лаком КО-921: Автореф. дис... к-та техн. наук: 05.02.01 – Луцьк: ЛДТУ, 2006. – 16 с.

17. Голотенко С.М. Розробка нових матеріалів гетерогенної структури на основі епоксиолімерів і металовуглецевої композиції: Автореф. дис. к-та техн. наук: 05.02.01 – Луцьк: ЛДТУ, 2005. – 20 с.

18. Тотосько О.В. Розробка епоксикомпозитних покриттів модифікованих електроіскровим ударом з поліпшеними експлуатаційними характеристиками: Автореф. дис... к-та техн. наук: 05.02.01 – Луцьк: ЛДТУ, 2006. – 20 с.

19. Ткачук К.Н., Халімовський М.О., Зацарний В.В. Основи охорони праці. – К.: Основа, 2006. – 448 с.

					БР 0525.00.00.000 ПЗ	Арк.
						5
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		