

Міністерство освіти і науки України
Луцький національний технічний університет

Савчук П.П., Кашицький В.П., Матрунчик Д.М., Садова О.Л.

**ЕПОКСИКОМПОЗИТНІ ПОКРИТТЯ З КЕРОВАНИМИ
ВЛАСТИВОСТЯМИ ДЛЯ ЗАХИСТУ ЛОПАТОК
АВІАДВИГУНІВ**

МОНОГРАФІЯ

Луцьк

2022

УДК 621.793:629.7.03

ББК 30.3

С 60

*Рекомендовано до друку вченою радою
Луцького національного технічного університету
(протокол № від 23 червня 2022 р.)*

Рецензенти:

Федосов С.А. – професор, доктор фізико-математичних наук, професор кафедри теоретичної та комп’ютерної фізики імені А.В.Свідзинського Волинського національного університету ім. Лесі Українки;

Марчук В.І. – професор, доктор технічних наук, професор кафедри прикладної механіки та мехатроніки Луцького національного технічного університету;

Євдокименко В.О. – старший науковий співробітник, кандидат хімічних наук, завідувач відділу органічного та нафтохімічного синтезу Інституту біоорганічної хімії та нафтохімії ім. В.П.Кухаря НАН України.

С 60 Савчук П.П., Кашицький В.П., Матрунчик Д.М., Садова О.Л.

Епоксикомпозитні покриття з керованими властивостями для захисту лопаток авіадвигунів: Монографія. – Луцьк: Іванюк В.П., 2022. – 144 с.

ISBN

Дана монографія присвячена розв’язанню науково-технічного завдання, яке полягає у розробці нових модифікованих зносо- і корозійностійких полімеркомпозитних матеріалів для захисту поверхонь лопаток авіадвигунів на основі епоксиполімерної матриці та поліфункціональних наповнювачів.

© Савчук П.П., Кашицький В.П., Матрунчик Д.М., Садова О.Л., 2022

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ ТА СКОРОЧЕНЬ.....	5
ВСТУП.....	6
1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ ТА ПОСТАНОВКА ЗАДАЧ ДОСЛІДЖЕНЬ.....	23
1.1. Наукові підходи до захисту алюмінієвих поверхонь у техніці..	23
1.2. Вплив апретування на структуру та властивості полімеркомпозитів.....	33
1.3. Сучасний стан досліджень впливу фізичних полів на процеси структурування полімеркомпозитів.....	37
1.4. Висновки та постановка завдань досліджень.....	47
2. ВПЛИВ МОДИФІКУВАННЯ НА ФІЗИКО-МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ЕПОКСИКОМПОЗИТІВ.....	65
2.1. Вплив теплової енергії на структурування епоксиполімерних покриттів.....	65
2.2. Вплив дисперсних оксидів металів на механічні властивості епоксикомпозитів.....	72
2.3. Апретування поверхні частинок наповнювача.....	80
2.4. Обробка наповнених епоксидних композицій у фізичних полях.....	84
2.5. Висновки.....	96
3. ВПЛИВ СКЛАДУ НА ХАРАКТЕР СТРУКТУРУВАННЯ ЕПОКСИКОМПОЗИТІВ.....	99
3.1. Оптимізація складу методом багатofакторного планування експерименту.....	99
3.2. Вплив технології приготування композицій на процеси структурування епоксикомпозитних систем.....	105
3.3. Дослідження стійкості епоксикомпозитів до впливу динамічних навантажень.....	114
3.4. Висновки.....	120
4. ВПЛИВ ТЕХНОЛОГІЇ ФОРМУВАННЯ НА ЕКСПЛУАТАЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ ЕПОКСИКОМПОЗИТІВ....	
4.1. Технологічні особливості формування розроблених епоксикомпозитних покриттів.....	122
4.2. Розробка технологічного процесу апретування та формування багатошарових епоксикомпозитних покриттів.....	133

4.3. Визначення експлуатаційних характеристик розроблених епоксикомпозитних покриттів	138
4.4. Висновки.....	145
5. МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИКИ ДОСЛІДЖЕНЬ.....	147
ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ, НАУКОВО-ПРАКТИЧНЕ ЗНАЧЕННЯ ОТРИМАНИХ РЕЗУЛЬТАТІВ.....	
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	150

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ ТА СКОРОЧЕНЬ

ПКМ – полімерний композитний матеріал;
ЕП – епоксидний полімер;
КМ – композитний матеріал;
ЕД-20 – епоксидно-діанова смола;
ПЕПА – поліетиленполіамін;
ІЧ – інфрачервона спектроскопія;
ДТА – диференціально-термічний аналіз;
ПВХ – полівінілхлорид;
ПВС – полівініловий спирт;
КС – ударна вязкість, кДж/м²;
А – ударна міцність, Дж;
G – гель-фракція, %;
g – вміст компонента, мас.ч.;
S – площа поперечного перерізу, см²;
P – навантаження, МПа;
 σ_a – межа адгезійної міцності, МПа;
 $\sigma_{зал}$ – залишкові напруження, МПа;
 $\sigma_{ст}$ – межа міцності при стисканні, МПа.

ВСТУП

Підвищення терміну експлуатації військової та транспортної авіаційної техніки має важливе стратегічне значення для розвитку економіки та забезпечення обороноздатності країни. Комплексний вплив атмосферних факторів, абразивних частинок та агресивних середовищ спричиняє інтенсивне руйнування поверхні деталей авіаційної техніки, що призводить до втрати конструкційної міцності та функціональності, потребує заміни деталей або відновлення пошкоджених поверхонь. Вирішення проблем, пов'язаних із забезпеченням тривалого захисту деталей авіаційної техніки, підвищить надійність роботи машин та механізмів, зменшить витрати вичерпаних природних ресурсів, а також дозволить знизити витрати на проведення ремонтних робіт, що визначає актуальність наукової роботи та важливість досліджень в напрямку розробки корозійно- та абразивостійких матеріалів.

Найпоширенішим способом захисту авіаційної техніки від комплексного впливу атмосферних факторів є використання композитних покриттів на полімерній основі, які мають малу густину та високу стійкість до агресивних середовищ. Зокрема, композиції на епоксидному в'язучому характеризуються технологічністю, що дозволяє модифікувати структуру полімерної сітки, вводити дисперсні наповнювачі та формувати покриття складного профілю без використання специфічного і дороговартісного обладнання. Епоксикомпозитні покриття забезпечують високу адгезійну міцність, твердість та хімічну стійкість, що дозволяє використовувати їх для захисту зовнішньої поверхні фюзеляжів та корпусів реактивних двигунів від руйнування.

У роботах вітчизняних та закордонних науковців описано особливості структурування полінаповнених та модифікованих полімеркомпозитних матеріалів на основі епоксидних в'язучих, охарактеризовано вплив обробок у фізичних полях на формування структури та властивості епоксикомпозитних матеріалів. Однак, дані матеріали зазвичай мають вузьке функціональне призначення, що не дозволяє їх експлуатувати у складних умовах, притаманних для авіаційної техніки. Тому постає задача розробки технології формування та складу епоксикомпозитного матеріалу, що має високу технологічність, адгезійну міцність та стійкість до комплексного впливу експлуатаційних факторів. При цьому необхідно забезпечити

умови для формування заданої структури епоксикомпозиту, яка характеризується високою щільністю хімічних зв'язків та пружністю полімерної сітки при оптимальному наповненні. Це дозволить усунути типові недоліки епоксикомпозитних покриттів, зокрема низьку ударну в'язкість та чутливість до циклічної зміни температури.

Метою роботи є визначення особливостей структурування та модифікації структури захисних епоксикомпозитних покриттів, наповнених високодисперсними апретованими частинками оксидів металів, в умовах керованого впливу фізичних полів.

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити такі основні завдання:

- дослідити вплив дрібнодисперсних оксидів металів на фізико-механічні характеристики епоксикомпозитів за умови їх інтенсивного структурування;

- дослідити механізм структурування модифікованих епоксикомпозитів, наповнених апретованими частинками оксиду металу;

- визначити оптимальний вміст термопластичного модифікатора, розчинника та дрібнодисперсного наповнювача в епоксиполімерній матриці;

- дослідити фізико-механічні властивості та структуру епоксикомпозитів, додатково оброблених у фізичних полях;

- розробити технології апретування наповнювача та формування двошарових модифікованих епоксикомпозитних покриттів.

1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ ТА ПОСТАНОВКА ЗАДАЧ ДОСЛІДЖЕНЬ

1.1. Наукові підходи до захисту алюмінієвих поверхонь у техніці

Основні тенденції сучасного машинобудування спрямовані на підвищення продуктивності машин при зменшенні їх розмірів і маси. Одним з найбільш прийнятних способів є використання нових легких металів, таких як алюміній і його різні сплави. За рахунок малої питомої ваги, високої міцності і невеликої вартості алюмінію, його застосування в машинобудуванні, останнім часом, стало досить поширеним. Одним з найбільш суттєвих недоліків є його низька зносо- та корозійна стійкість [1, 2], що обмежує використання алюмінієвих деталей в якості корпусів машин та механізмів.

На сьогоднішній день існує велика різноманітність методів поверхневої обробки та зміцнення алюмінієвих сплавів [3].

Особливістю деталей, виготовлених з алюмінію і сплавів (дюралюміній, силумін тощо) є наявність на їх поверхні оксидної плівки. Ця плівка, природним шляхом (під впливом кисню повітря), утворюється на поверхні металу та запобігає подальшій корозії. Але вона недостатньо міцна і до того ж перешкоджає адгезії фарби до металу. Щоб впоратися з цією проблемою, вироби з алюмінію, перед фарбуванням, обов'язково анодують [4].

Анодування алюмінію виробляють на спеціальних призначених для цього виробництвах. Для процесу використовують електролітні ванни з різними кислотами (їх вибір залежить від цілей анодування). У них під впливом електричного струму відбувається створення міцної оксидної плівки. Розрізняють тверде і кольорове анодування. Тверде застосовують для виробів, які використовуються в авіакосмічній та автомобільній промисловостях. Кольорове знайшло застосування в будівельних галузях. Крім цього, анодування алюмінію надає виробам додаткові естетичні властивості і декоративний зовнішній вигляд [5, 6].

Технологічні проблеми нанесення гальванічних покриттів на вироби з алюмінію і його сплавів пов'язані з наявністю на їх поверхні природної оксидної плівки, яка перешкоджає міцному зчепленню металевої основою із покриттям. Крім того, сильно електронегативне значення потенціалу алюмінію, звільненого від оксидної плівки, призводить до витіснення іонів металу, на який наносять покриття, до початку проходження електричного струму через розчин електроліту,

що теж порушує зчеплення між покриттям і основою. Вирішення цих задач досягається спеціальними методами підготовки поверхні виробів [6-8].

Оскільки природний оксидний шар не здатний захистити алюміній від агресивного середовища, тому широко використовували покриття на основі хрому. Останнім часом використання хромування суворо обмежене екологічними стандартами через високу токсичність та канцерогенність шестивалентних іонів хрому. Таким чином, виникла потреба в альтернативній антикорозійній обробці поверхні. Увагу звернули на різні гібридні матеріали. Такі матеріали представляють великий інтерес, оскільки мають як органічні, так і неорганічні характеристики. Органічна частина і неорганічна частина поєднуються хімічним зв'язком, завдяки чому межа розділу двох частин не є чітко вираженою [9].

Вимоги, що ставляться до матеріалів і конструкцій повітряних суден, полягають в забезпеченні захисту при агресивному корозійному впливі кліматичних факторів та навколишнього середовища.

Найбільш ефективними гідрофобними агентами для отримання полімерних покриттів є функціональні фторвмісні олігомери. Їх висока адгезія до металевої поверхні забезпечується утворенням хімічного зв'язку між молекулами олігомера і поверхнею металів. Вони можуть утворювати іонні розчини в безводних органічних розчинниках, що робить можливим їх нанесення на оброблювані поверхні хемосорбцією з розчинів [10].

Епоксидні смоли у своєму складі мають реакційноздатні епоксидні і гідроксильні групи, які можуть вступати в хімічні реакції з різними речовинами з утворенням складніших сполук [11]. При введенні в них твердників холодної або гарячої дії дані смоли здатні переходити в неплавкий і нерозчинний стан. Як твердники можуть використовуватися органічні і неорганічні кислоти, ангідриди кислот, аміни і амідни, а також синтетичні смоли [12-14].

Своїх фізико-механічних властивостей епоксидні смоли набувають при взаємодії з твердниками. Твердники типу аміну виконують функції зшиваючих реагентів. Реакційноздатні групи твердників взаємодіють з епоксидними групами смоли. Швидкість процесу затвердіння залежить від температури. Деякі твердники реагують із смолою за кімнатної температури, інші – лише за умови нагрівання. Найповніше затвердіння поліамінами досягається за температури вище 100 °C [15-17].

Довговічність матеріалів, отриманих затвердінням за кімнатної температури, обмежена. Матеріали, отримані затвердінням епоксидної смоли при нагріванні, є досить довговічними. На основі епоксидних смол виготовляють лакофарбові матеріали, які використовують для формування захисних покриттів [18, 19]. Однак в середовищі повітря термостійкість, хімічна стійкість знижуються, що призводить до втрати міцності і обмежує можливість використання порошкоподібних наповнювачів з оксидів металів та металів для створення високостійких матеріалів [20]. Для отримання можливості використання таких композитів, в якості високотемпературних конструкційних матеріалів, необхідно надати їм стійкість до окиснення [21, 22].

Хоча алюміній сам захищає себе від корозії, утворюючи природне оксидне покриття, такого захисту недостатньо. У присутності вологи і електролітів алюмінієві сплави піддаються корозії набагато швидше, ніж чистий алюміній. Таким чином, існує потреба в обробці ґрунтовками або іншими хімічними речовинами субстратів з алюмінієвих сплавів, щоб поліпшити їх корозійну стійкість.

Конверсійне покриття, що містить сіллю хромової кислоти (хромат), зазвичай отримують контактуванням алюмінію з водним розчином, що містить шестивалентний або тривалентні іони хрому, іони фосфату і іони фториду. Спроби створити для алюмінію прийнятні конверсійні покриття, вільні від хрому були невдалими. Наприклад, деякі безхромові конверсійні покриття містять цирконій, титан, гафній і (або) кремній, іноді в поєднанні з фторидами, поверхнево-активними речовинами і полімерами, наприклад поліакриловою кислотою. Незважаючи на великі зусилля, які робилися раніше, поки ще не існує повністю задовільного безхромового конверсійного покриття або ґрунтовки для поліпшення адгезії і корозійної стійкості підкладок з алюмінієвого сплаву з полімерним покриттям.

Одним із способів захисту виробів з алюмінієвих сплавів є застосування ґрунтовок, що містять продукт реакції між оксидом алюмінію або гідроксидом алюмінію і кополімером вінілфосфорнової кислоти і акрилової кислоти. Ґрунтовку покривають полімерною композицією, що містить полівінілхлорид або епоксидну смолу. Лист з алюмінієвого сплаву з полімерним покриттям використовують для формування з нього корпусів контейнерів для харчових продуктів або торцевих кришок для алюмінієвих контейнерів для харчових

продуктів і напоїв. Технічним результатом винаходу є покращена корозійна стійкість підкладок з алюмінієвого сплаву, що служать для виготовлення з них контейнерів для харчових продуктів [23].

Для захисту елементів приладів хімічної промисловості перспективними є комплексні покриття, що складаються з одного шару ґрунту, двох шарів емалі і одного шару лаку на основі епоксидної смоли. Полімерні покриття на основі вінілових, каучукових і епоксидних смол застосовуються для захисту сепараторів, в яких технологічні процеси відбуваються під високим тиском [24].

Порівняно зі звичайними, органічними розчинними фарбами та лаками, порошкові полімерні покриття є хімічно стійкими. Вони стійкі в розчинниках, лугах, кислотах, бензині, мастилах тощо. Полімерні покриття також мають підвищені антикорозійні властивості. Ще одна вагома перевага порошкових фарб – широка палітра кольорів, а також відтінків і фактур. Поверхня набуває властивостей, які при застосуванні традиційних технологій неможливо отримати або вартість їх в кілька разів вище [25, 26].

Полімерні покриття можуть піддаватися впливу підвищеної температури (постійно або періодично), не змінюючи термін експлуатації. Тому такі покриття використовують для фарбування автомобільних дисків, радіаторів та інших виробів, що піддаються нагріванню.

Полімерні покриття є нешкідливими. Нові технології позбавляють від екологічних проблем, при цьому вогнебезпечні і токсичні рідкі розчинники не використовують.

Полімерні покриття підходять для:

- фасадних елементів: віконні профілі, покрівля, металочерепиця, металеві двері, огорожі і ворота;
- офісних та садових меблів, торгового обладнання, стелажів і прилавоків, верстатів;
- різного транспорту: сільгоспмашини, велосипеди та мотоцикли, автомобільні диски, приладові щитки і дзеркала, радіатори;
- товари для спорту і відпочинку, кемпінгу, садового інвентарю [25-28].

Полімерні покриття, призначені для захисту від корозії, зазвичай жорсткіші і мають складніший процес нанесення, ніж оздоблювально-декоративні покриття. Вимоги до таких покриттів набагато суворіші:

вони повинні добре прилягати до поверхні і не повинні легко сколюватися або деформуватися від тепла, вологи, солі або хімічних речовин [29-31].

Існує спосіб [32] отримання на поверхні алюмінію полімерних покриттів, які мають гідрофобні властивості, що можуть бути використані як захисні покриття для електроніки, здатні до самоочищення поверхні, а також як покриття для захисту від біообростання. Спосіб отримання полімерного покриття на поверхні алюмінію, що включає знежирення поверхні алюмінію ацетоном, обробку розчином гідроксиду натрію, водою, травлення поверхні розчином соляної кислоти і її термостатування за температури 140 °С і подальшу модифікацію поверхні алюмінію 3 % розчином попередньо отриманого за температури 70 °С у присутності азобісізобутиронітрилу кополімером гліцидилметакрилату і 2,2,2-трифторетилметакрилату, взятих в мольному відношенні 0,6:1 відповідно, в середовищі метилетилкетону, з подальшим термостатуванням модифікованого алюмінію при 140 °С забезпечує отримання на поверхні алюмінію полімерного покриття, що має задовільні гідрофобні властивості.

Відомий також спосіб отримання епоксидного композитного покриття з підвищеними фізико-механічними характеристиками (патент України № 34163) [33]. В основу корисної моделі поставлено задачу підвищення фізико-механічних властивостей захисних покриттів шляхом виконання способу отримання епоксидного композитного покриття з підвищеними фізико-механічними властивостями, що полягає у нанесенні на металеву основу опроміненого ультрафіолетом адгезійного шару, з подальшою його полімеризацією. Надалі наносять поверхневий шар шляхом укладання обробленої ультразвуком у водному середовищі скляної тканини, після чого протягом 10-20 хв наносять на поверхню тканини методом пневматичного розпилення сформовану епоксидну композицію з двокомпонентним полідисперсним наповнювачем і з подальшим термостатуванням покриття при температурі $T=363-383\text{K}$ протягом 1,5-2,0 год. Причому адгезійний шар попередньо обробляють електроіскровим полем, а поверхневий шар формують шляхом укладання вуглецевої тканини. Введення у поверхневий шар вуглецевої тканини, що містить волокна діаметром 9-12 мкм, забезпечує підвищення когезійної міцності захисних покриттів. Обробка ультразвуком у водному середовищі волокнистого наповнювача забезпечує мікроруйнування поверхні волокон, і,

відповідно, їх активацію до взаємодії з макромолекулами епоксидної смоли. Внаслідок цього поліпшуються властивості захисного покриття. Введення у поверхневий шар полідисперсного наповнювача забезпечує формування стійкої до седиментації тиксотропної системи з високими показниками фізико-механічних властивостей.

Відомий спосіб отримання модифікованого епоксикомпозитного покриття (патент України № 35100), який полягає у нанесенні на металеву основу адгезійного шару, з подальшою його полімеризацією. Після цього наносять поверхневий шар, з наступним твердненням покриття, причому адгезійний шар попередньо обробляють ультразвуком і термообробляють за температури $T=323\pm 2\text{K}$ протягом $t=1,5-2,0$ год, потім наносять попередньо модифікований електроіскровою обробкою поверхневого шару з наступним твердненням покриття за температури $T=293-298\text{K}$ протягом $t=72-76$ год [34]. Обробка композиції адгезійного шару на основі епоксидного зв'язуючого і дисперсного наповнювача ультразвуком забезпечує утворення у композиції вільних радикалів, які інтенсивно взаємодіють з активними центрами на поверхні дисперсних часток, що поліпшує когезійну міцність захисного покриття. Модифікування композиції поверхневого шару на основі епоксидного зв'язуючого і дисперсного наповнювача електроіскровою обробкою забезпечує утворення вільних активних радикалів, що у подальшому підвищує ступінь зшивання матриці у зовнішніх поверхневих шарах. Це приводить до поліпшення когезійної міцності захисних покриттів.

Відомий також спосіб отримання модифікованого епоксикомпозитного покриття (патент України №36798), який полягає у нанесенні на металеву основу адгезійного шару, з подальшою його полімеризацією. Надалі наносять поверхневий шар, з наступним твердненням покриття, причому адгезійний шар попередньо обробляють у постійному магнітному полі і термообробляють за температури $T=323\pm 2\text{K}$ протягом $t=1,5-2,0$ год. Потім композицію для поверхневого шару попередньо обробляють ультразвуком, а у подальшому високочастотним магнітним полем, з наступним твердненням покриття за температури $T=293-298\text{K}$ протягом $t=72-76$ год [35]. Обробка композиції адгезійного шару на основі епоксидного зв'язуючого і дисперсного наповнювача постійним магнітним полем забезпечує утворення на межі поділу фаз "наповнювач - олігомер" фізичних зв'язків, що у подальшому зумовлює підвищення адгезійної і когезійної міцності матеріалів.

Ультразвукова обробка композиції поверхневого шару на основі епоксидного зв'язуючого і дисперсного наповнювача забезпечує утворення вільних активних радикалів, що у подальшому підвищує ступінь зшивання матриці у зовнішніх поверхневих шарах. Це приводить до додаткового поліпшення когезійної міцності захисних покриттів. Обробка композиції поверхневого шару високочастотним магнітним полем поліпшує змочування частинок наповнювача епоксидним олігомером за рахунок підвищення температури зв'язуючого, а також забезпечує міжфазову взаємодію між макромолекулами зв'язуючого і частинками наповнювача, що підвищує когезійну міцність і, як наслідок, фізико-механічні властивості захисного покриття.

У способі отримання багатошарового епоксидного композитного покриття (патент України № 115183) на основі епоксидно-діанової смоли ЕД-20 та твердника поліетиленполіаміну, що полягає у нанесенні на металеву основу адгезійного шару з подальшим його твердненням, після чого наносять поверхневий шар, з наступним твердненням покриття. Епоксидну композицію адгезійного шару перед нанесенням додатково обробляють в електромагнітному полі протягом 5 хв, а в епоксидну композицію адгезійного шару вводять порошок заліза, в епоксидну композицію поверхневого шару – порошок фторопласту [36]. Обробка в електромагнітному полі покращує структурування епоксидної композиції адгезійного шару та призводить до зменшення залишкових напружень у системі, що пов'язано з впорядкуванням ланцюгів макромолекул полімеру та частинок порошку заліза вздовж силових ліній напруженості магнітного поля. Введення в поверхневий шар порошку фторопласту марки 4ПН-20 (ГОСТ 10007-80) забезпечить зростання корозійної стійкості захисних покриттів.

Епоксидна смола також є хорошим ізоляційним матеріалом для електроприладів. Ізоляційні властивості епоксидної смоли залежать від конкретного вибору епоксидної композиції, а вибір твердників відіграє важливу роль для отримання заданих значень електричної ізоляції та одночасно функціоналізується з іншими властивостями [37, 38].

Епоксидні покриття мають кращу адгезію до металевих поверхонь, ніж більшість інших органічних матеріалів. Епоксидні композити є економічно привабливими, оскільки ефективні проти

корозії у більш тонких плівках, ніж більшість інших декоративних або захисних матеріалів [37, 39].

Аміни та ангідриди є найпоширенішими твердниками, які використовуються з епоксидними смолами для електричних приладів завдяки їх властивостям [39].

Впродовж останнього десятиріччя технології порошкового фарбування все частіше витісняють традиційні способи. За допомогою даної технології сьогодні фарбують приблизно 15 % усіх виробів в світі. Основна перевага полімерних покриттів – їх довговічність, міцність і захисні функції.

Спосіб порошкового фарбування є популярною альтернативою нанесення традиційних рідких лакофарбових матеріалів і використовується для деталей, що допускають термообробку. Як до рідких, так і до порошкових фарб висувають ряд вимог, основна з яких – здатність до тонкошарового нанесення на поверхню і формування покриттів, що мають комплекс необхідних властивостей. Порошкові фарби мають подібний з рідкими фарбами склад (по сухому залишку) і призначення, однак, істотно відрізняються від них за властивостями. Ці відмінності впливають з різного їх фізичного стану. Якщо традиційні рідкі фарби – розчини і дисперсії – типові рідкі тіла, то порошкові лакофарбові матеріали відносяться до групи твердих тіл. У порошкових фарбах функцію дисперсійного середовища (середовища, що розділяє частинки) виконує повітря, а не розчинник або вода, як це має місце в рідких лакофарбових матеріалах, що робить їх технічно, екологічно і економічно більш вигідними у застосуванні.

У технічному відношенні, порівняно з фарбами на розчинниках, до переваг порошкових фарб можна віднести наступне: відмінні фізико-хімічні та декоративні властивості покриттів, чого складно досягти при традиційних способах фарбування; більш високі експлуатаційні властивості; відсутність необхідності в попередній ґрунтовці поверхонь; можливість одношарового нанесення порошкової фарби; мала пористість покриттів; відсутність особливої підготовки і контролю в'язкості; низькі втрати; невеликий час затвердіння; компактність; висока міцність порошкових плівок, що забезпечує мінімальне пошкодження пофарбованих поверхонь при транспортуванні.

Переваги порошкових фарб з точки зору економічних витрат [26] полягають у наступному:

- низький відсоток відходів – на робочу поверхню наноситься до 96 % фарби, а при надмірному напиленні фарба збирається у фарбувальній камері і готова до чергового нанесення;
- високоавтоматизована технологія отримання покриттів дає великий економічний ефект;
- відсутність очищувачів і розчинників, що не вимагає додаткового часу на їх випаровування та витрат на видалення парів, що дуже важливо з точки зору охорони праці;
- зниження витрат на упаковку в зв'язку з незначними ушкодженнями при транспортуванні;
- для зберігання не потрібно великих складських приміщень.

До екологічних аспектів використання порошкових фарб відносять: відсутність шкідливих органічних сполук; екологічно чисту технологію виробництва; набагато вищі санітарно-гігієнічні умови праці, ніж при використанні звичайних методів фарбування; в процесі полімеризації гранично допустимі норми концентрації летких речовин не досягаються.

Однак при застосуванні порошкової фарби є і ряд недоліків: складний процес нанесення дуже тонких шарів і при фарбуванні за низьких температур; при збірних конструкціях або нестандартних формах виникають деякі обмеження в фарбуванні; при зміні кольору потрібна заміна контейнера; необхідний чіткий контроль процесу фарбування [29].

Промислове фарбування звичайними рідкими фарбами передбачає контроль в'язкості і доведення її до потрібної величини. Використання порошкових фарб виключає ці складні операції, що забезпечує економію та більшу стабільність якості фарбування.

Порошкові фарби дають можливість отримання товстих одношарових покриттів (за рахунок 100 %-го вмісту сухої речовини) замість більш дорогих багатшарових у разі рідких фарб. Менше усадка і пористість плівки завдяки відсутності випаровування розчинників.

1.2 Вплив апретування на структуру та властивості полімеркомпозитів

Згідно науково-технічними літературними даними, найбільш ефективним способом підвищення термічної стійкості є створення на

поверхні наповнювача мало проникного захисного шару (апретування), що містить тугоплавкі сполуки, стійкі до окислення. В якості таких з'єднань можуть бути використані, зокрема, пірокарбіди кремнію і цирконію, які мають підвищену стійкість в повітряному середовищі в інтервалі температур 600-800 °С, в середовищі вуглекислого газу – до 800-1000 °С [40-43].

Необхідними умовами при виборі апретованого компоненту є термодинамічна сумісність з усіма компонентами композиту і окислювальна стійкість у всьому робочому інтервалі температур [44-46].

Апрети повинні забезпечувати:

- зниження рівня залишкових напружень (за рахунок зменшення усадки зв'язуючого);
- повне змочування поверхні наповнювача;
- витіснити з мікротріщин пари води і повітря;
- заповнювати мікродефекти в поверхневому шарі наповнювача.

У дослідженнях [47-53] показано, що апретування в технологічному процесі створення полімеркомпозитів є важливим етапом, оскільки утворений захисний шар повинен релаксувати тріщини на межі «наповнювач-матриця», передавати механічне навантаження від матриці до наповнювача, зберігати хімічну і мікроструктурну стабільність у всьому робочому інтервалі температур і бути стійким до окислення.

Тому завданням апретування є створення оптимального співвідношення між високою і дуже низькою адгезією матриці з наповнювачем. Висока адгезія сприятиме реалізації фізико-механічних властивостей, характерних для матриці з її високою тріщиностійкістю і крихкістю. Низька адгезія не буде приводити до дисипації енергії руйнування на межі «наповнювач-матриця», що також не приведе до підвищення механічних властивостей [20].

У науково-технічній літературі [54-59] описані різні склади і способи проведення апретування. Товщина покриття зазвичай складає, за різними даними, від 100-300 нм до 1 мкм [38, 46-50, 54].

Процес отримання наповнювачів, які використовуються в якості армуючих на заключному етапі включає стадію апретування. Метою апретування є поліпшення технологічних властивостей: полегшення процесів формування, захист від механічного пошкодження в процесі переробки, а також поліпшення адгезії полімерної матриці до

наповнювача при його використанні в якості армуючого компонента полімерних композиційних матеріалів [52-58]. Апретуючий склад, як правило, являє собою емульсію або суспензію, що складається з полімерних компонентів – емульгаторів, плівкоутворюючих, антистатичних і з'єднуючих агентів, що сприяють вирівнюванню і захисту наповнювача, що поліпшують його змочуваність.

Стандартні речовини-апрети можуть містити епоксидні смоли, поліефір, поліамід, уретан і інші компоненти. У таблиці 1.1 представлені перелік і призначення основних компонентів, які можуть бути включені до складу апрету [59, 60].

В роботі [48] встановлено, що висока адгезійна міцність волокон з полімерною матрицею характерна в разі використання базальтових волокон, оброблених апретом, що сприяє досягненню високих показників модуля пружності і руйнівного напруження при розтягуванні зразків на основі полімеркомпозитних матеріалів.

У дослідженнях [55] показано, що для підвищення адгезійно взаємодії на поверхні розділу і зменшення адсорбції вологи поверхню металевих порошків часто покривають апретами силанового типу, наприклад на основі γ -гліцидоксіпропілтриметилоросилана.

У роботі [56] встановлено, що ефективним способом обробки наповнювачів є комбінована обробка, при якій послідовно здійснюється окислення або озонування, а потім нанесення полімерного покриття з блоккополімерів (апретування).

В роботі [57] вивчено та визначено послідовний ряд процесів при яких отримано композиційні матеріали на основі поліетилену високого тиску (ПЕВТ), що апретовані ультрадисперсним нітридом алюмінію. Такі матеріали є стійкими до розтріскування (більш ніж в 50-100 раз) при збереженні на рівні вихідного ПЕВТ механічних і електрофізичних характеристик. Встановлено, що змішування ПЕВТ з малими добавками ультрадисперсних апретованих порошків оксиду і нітриду алюмінію є ефективним способом модифікування ПЕВТ з метою поліпшення його характеристик.

Таблиця 1.1

Основні компоненти апретуючого складу

Компонент	Основна функція
Вода	Середовище для створення суміші

Зв'язуючий агент	Покращує зв'язок між матрицею і армуючим наповнювачем
Мастило	Запобігає механічному пошкодженню наповнювача
Плівкоутворювач	Сприяє скріпленню волокон і утворення захисного покриття
Змочуючий агент	Сприяє змочуванню волокон полімерної матрицею і плівкоутворювачем
Перехресно-зшиваючий агент	Сприяє формуванню перехресних зв'язків з полімерної матрицею і / або плівкоутворювачем
Антистатик	Розсіює статичний заряд, що утворюється на наповнювачах

У працях [51, 59] показано, що для оптимальної реалізації всього комплексу властивостей ПКМ необхідно забезпечити міцну взаємодію матриці і наповнювача по всій площі їх контакту. Властивості матеріалу на межі розділу «матриця-наповнювач» істотно відрізняються від властивостей кожного з цих компонентів. При цьому формування міжфазної зони відбувається протягом певного часу, причому тривалість процесу залежить від в'язкості зв'язуючого, його молекулярної маси, фізико-хімічних властивостей, швидкості його затвердіння, розмірів і структури пор в наповнювачі та властивостей аперету, що використовується [58].

У роботі [60] для збільшення адгезійної міцності ПКМ використовують аперети. Товщина аперету становить близько 3 мкм (при цьому маса наповнювача збільшується приблизно на 2-2,5%). Встановлено, що якщо товщина аперету мала, то в ньому не встигає реалізуватися здатність до пластичної деформації, і матриця разом із шаром аперету відривається від волокна. Якщо товщина аперету занадто велика, то зменшується міцність ПКМ, оскільки всі його властивості гірші, ніж у зв'язуючого (модуль, руйнівне напруження тощо) [28].

В роботі [61] представлені результати досліджень складів аперетів промислово випущених вуглецевих волокон марок Т-700, Т-800 і Т-1000 фірми Torayca в складі полімеркомпозитного матеріалу.

Встановлено, що зі збільшенням вмісту на поверхні волокна вуглецю зростає міцність матеріалу, при цьому азот підвищує твердість і зносостійкість, а проникнення атомарного кисню в поверхневі шари волокна призводить до розпушення поверхні і погіршує його механічні характеристики [62].

Згідно з опублікованими даними [57-63], широке застосування в якості апретів знайшли полііміди. У поєднанні з поліімідними зв'язуючим дані апрети забезпечують працездатність полімеркомпозитних матеріалів при підвищених температурах. У разі використання епоксидного зв'язуючого поліімідний апрет сприяє кращому твердненню смоли в граничних шарах.

У роботах [52, 64] обґрунтовано використання апретування для обробки мономерів, здатних заповнювати пори і мікротріщини наповнювачів з наступним затвердінням в тонких шарах з утворенням полімерної плівки. Утворюється полімерна плівка, яка усуває мікродефекти наповнювача та забезпечує появу на поверхні хімічно активних груп, які полегшують його змочування і просочення. При виборі полімеру для апретування необхідно враховувати наявність в ньому кінцевих реакційноздатних груп (амінних, епоксидних тощо) [57]. Необхідно, щоб нанесений захисний склад утворював рівномірне, безперервне, бездефектне покриття і максимально захищав наповнювач від руйнування при високих температурах та дії агресивного середовища.

У зв'язку з широким використанням в якості зв'язуючих терморезистивних смол проблема апретування наповнювачів є актуальною, оскільки відомості про поверхневу обробку наповнювачів під дані матриці вкрай обмежені. При цьому відсутні конкретні дані про склади апретних композицій та умови їх нанесення [65-72].

1.3. Сучасний стан досліджень впливу фізичних полів на процеси структурування полімеркомпозитів

Основна тенденція промисловості полімерних матеріалів в теперешній час полягає не стільки в розробці нових полімерів, скільки в модифікації відомих матеріалів, які використовують для їх виготовлення. Модифікація полягає в цілеспрямованому регулюванні структури і пов'язаних з нею властивостей полімерів на різних рівнях технологічного процесу. Метою модифікації є поліпшення

технологічних і експлуатаційних характеристик епоксидних композитних матеріалів: підвищення життєздатності, зниження в'язкості, поліпшення деформаційно-міцнісних властивостей, тепло-, біо- і хімічної стійкості, підвищення діелектричних властивостей, зниження горючості, вдосконалення економічних показників. Існуючі методи модифікації розділяють на три групи: хімічні, фізико-хімічні і фізичні. До фізичних методів модифікації відносять термічну обробку, модифікацію променевими методами, модифікацію вакуумно-компресорною обробкою, модифікацію періодичною деформацією, обробку полімерів в електричних і магнітних полях. Фізичну модифікацію можна здійснювати на різних стадіях одержання, переробки і застосування полімерів: під час синтезу, на стадії переробки полімеру у виріб, під час обробки готового матеріалу до або під час його використання в певних умовах. Ефективним є поєднання фізичної модифікації з хімічними або фізико-хімічними методами модифікації полімерів [73-76].

Значний вплив на структуру і властивості епоксидних матеріалів здійснює їх модифікація періодичною деформацією. До цього методу модифікації відносяться ультразвукову (УЗ) і вібраційну обробку. УЗ обробка розглядається як один з шляхів вдосконалення технології полімерних матеріалів, особливо на стадії поєднання складових композиту і формування його структури [77-79]. Під дією УЗ змінюються умови гомогенізації суміші, її в'язкість, час релаксації і кінетика твердіння ЕК. Ефективна УЗ-обробка дозволяє підвищити деформаційно-міцнісні і адгезійні характеристики затверділих матеріалів, знизити рівень залишкових напружень, збільшити довговічність, до того ж значно скоротити час твердіння. Цими чинниками і обумовлений вибір УЗ як домінуючого методу фізичної модифікації волокнистих епоксидних полімерів на основних стадіях їх одержання [80].

В роботах [81-86] проаналізовано вплив ультразвукової гетерочастотної обробки на експлуатаційні властивості реактопластичного полімерного композитного матеріалу. Відповідність встановлена для ефективних параметрів процесу ультразвукової гетерочастотної кавітації в рідких епоксидних композитах, що дозволяє вибирати ефективні енергозберігаючі базові параметри обробки для підготовки епоксидних полімерів на їх основі.

В роботі [87] розглянуто основні фізико-хімічні аспекти та принципи формування композитних матеріалів на основі епоксидних

смола. Запропоновано новий підхід і обґрунтовано позитивний вплив комплексної ультразвукової обробки на попередній стадії формування композитів у контексті активації ультразвуком окремої епоксидної композиції на повітрі та волокнистого наповнювача у водному середовищі. Встановлено, що застосування даної обробки з наступним введенням твердника в епоксидний олігомер підвищує адгезійну і когезійну міцність та модуль пружності епоксидних композитів. Розроблено модифіковані ультразвуком гібридні композитні матеріали на основі епоксидного олігомеру, базальтової, скляної, вуглецевої тканин і дисперсних наповнювачів.

В роботі [88-91] встановлено вплив оптимального режиму ультразвукової обробки на фізико-механічні і теплофізичні властивості епоксидних протикорозійних нанокompозитів. Доведено, що оптимальна загальна тривалість ультразвукової обробки композиції, що містить частинки нанодисперсного наповнювача (0,05 мас. ч.) у вигляді спеченого композита для отримання композитів з поліпшеними фізико-механічними і теплофізичними властивостями, становить $\tau_t = (1,0-1,5) \pm 0,1$ хв, а тривалість імпульсу $\tau_p = 10$ с. При цьому адгезійна міцність композитних матеріалів за зсуву становить 15,0 МПа, модуль пружності – $E = 3,7$ ГПа, руйнівні напруження за згину – $\sigma_{зг} = 100$ МПа, теплотривкість (за Мартенсом) – $T = 342$ К. Встановлено технологічні режими формування епоксидних протикорозійних нанокompозитних матеріалів. Доведено, що такі критерії, як загальний час обробки та тривалість імпульсу перебігу кавітаційних процесів у композиції, є основними чинниками (окрім природи і вмісту частинок наповнювача) підвищення адгезійної і когезійної міцності протикорозійних епоксикompозитів.

В роботі [92] доведено доцільність використання ультразвукового опромінення в процесі виготовлення епоксидних композитів, посилених арамідним волокном, для поліпшення показників міжфазної адгезії. Під час ультразвукової обробки вивчається зміна в'язкості смоли. Результати тесту на мікрозв'язки показують очевидне покращення міцності міжфазного зсуву після ультразвукової обробки. Визначено механічні характеристики композитів, такі як проміжна міцність на зсув та міцність на розрив. Показано, що механічні властивості покращуються, а режими руйнування змінюються від міжфазної взаємодії між волокнами та смолою до фібриляції волокон та смоли. Проведені експерименти [93] з визначення механічних показників епоксиолімерного матеріалу, армованого арамідними

волокнами, з ультразвуковою обробкою та без неї, показали, що ультразвукова обробка покращила показники міжфазної роботи до 10 % порівняно з аналогічними без ультразвукової обробки.

Автором роботи [94] обґрунтовано позитивний вплив комплексної ультразвукової обробки на попередній стадії формування композитів, суть якої полягає в обробці окремо епоксидної композиції на повітрі, а волокнистого наповнювача у водному середовищі. Доведено, що застосування такої обробки з подальшим введенням твердника, при оптимальному вмісті дисперсного наповнювача феромагнітної природи – газової сажі, на 20-35 % підвищує адгезійну, когезійну міцність і модуль пружності епоксидних КМ, незалежно від хімічної природи волокон тканини. Розроблено адгезійний шар, що першим наноситься на металеву основу, який містить 60 мас. ч. діоксиду титану та 40 мас. ч. коричневого шламу на 100 мас. ч епоксидної смоли ЕД-20. Встановлено оптимальний склад оброблених ультразвуком композицій, які містять дисперсні наповнювачі та волокнисті наповнювачі, окремо оброблені ультразвуком у водному середовищі. Вперше встановлено, що такий спосіб обробки наповнювачів дозволяє поліпшити міжфазну взаємодію інгредієнтів і сприяє підвищенню на 30-35 % їхньої когезійної міцності.

Доведено, що ультразвукове обробка інгредієнтів композитів забезпечує суттєве зниження їх повзучості в умовах статичного навантаження. Встановлено, що коефіцієнт і швидкість повзучості зменшуються у 2-3 рази, абсолютне значення прогину зразка після початкового навантаження – у 1,8-2,0 рази, а відносна деформація матеріалу протягом усього часу досліджень – у 1,6-2,0 рази порівняно з необробленими матеріалами. Найвищу когезійну міцність і найнижчу повзучість мають епоксикомпозити, наповнені газовою сажею, армовані скляною і базальтовою тканинами, та оброблені ультразвуком, порівняно з матеріалами, які містять вуглецеву тканину. Вплив ультразвуку є визначальним фактором у поліпшенні експлуатаційних характеристик покриттів на основі розроблених композитів.

Ефективним методом підвищення експлуатаційних характеристик епоксидних композитів є також віброобробка, тобто низькочастотна обробка. Під дією низькочастотних коливань різко знижується в'язкість композицій, поліпшуються умови їх гомогенізації і переробки. Вібраційна дія на олігомер перед його твердінням приводить до отримання менш дефектної і більш впорядкованої

структури, що сприяє зростанню міцності полімерів. Достатньо широко використовується обробка полімерів в магнітному полі. Під дією магнітного поля знижується в'язкість полімерної суміші, підвищується її однорідність. В результаті утворення більш впорядкованої структури затверділих композицій підвищується їх міцність, а також ряд інших експлуатаційних характеристик. Успішно застосовуються методи модифікації низькотемпературною і електротермічною обробкою, ультрафіолетовим і інфрачервоним випромінюванням тощо. З метою надання матеріалам ряду спеціальних властивостей часто комбінують декілька методів фізичної модифікації з іншими методами модифікації [95-100].

Згідно із сучасними уявленнями орбітальні та спінові рухи заряджених частинок атомів утворюють мікроскопічні струми, які є джерелом магнітного поля речовини. Кінетичні особливості полімерів і їхніх систем визначаються поведінкою структурних елементів макромолекул і надмолекулярних утворень у полях різної природи. При цьому коливання макромолекул зумовлені переважно рухом їхніх атомних груп, а міжмолекулярні взаємодії виявляються слабким збуренням. Вплив постійних магнітних полів на властивості полімерів пояснюється орієнтацією фрагментів макромолекул із високими значеннями анізотропії магнітної сприйнятливості. Магнітна обробка матеріалів у багатьох випадках дає змогу впорядкувати структуру і значно збільшити міцність матеріалів. Дослідження структури полімерів показало, що постійне магнітне поле збільшує ступінь упорядкування молекул, зменшує розміри кристалітів і викликає анізотропію надмолекулярних утворень. Дія магнітних полів приводить до зміни структури епоксидних полімерів як на молекулярному, так і на надмолекулярному рівнях. Однорідне магнітне поле, діючи на процес тверднення епоксиполімерів, внаслідок наявності орієнтувального моменту сприяє виникненню упорядкованих утворень [98-100].

Магнітне поле – один із ефективних засобів впливу на речовину. При цьому якщо вплив магнітного поля на сильномагнітні речовини очевидний, то в разі слабкомагнітних речовин сама можливість будь яких змін часто є предметом дискусій. Проте численні експериментальні дослідження свідчать про наявність значних виявів впливу магнітного поля на слабкомагнітні, зокрема полімерні, матеріали, полімерні композитні матеріали, нанокластери. Особливо перспективним є збирання речовин з окремих атомів з допомогою

силових полів. Експериментальні дослідження впливу магнітного поля на властивості ненаповнених полімерів почалися в 1970-х рр. Наразі питаннями впливу магнітного поля на структуру і властивості полімерних матеріалів займаються групи дослідників у різних країнах світу. Актуальність цих досліджень обумовлена можливістю регулювання структури і комплексу властивостей полімерних матеріалів у заданому напрямі. Метод впливу магнітного поля знайшов широке застосування в різних галузях промисловості. Його використовують не тільки для покращення магнітних властивостей феромагнетиків, а й для модифікації структури і фізичних властивостей глинистих матеріалів, води й водних розчинів різних речовин, рідких кристалів, бавовняних волокон [101].

Експериментально встановлено, що вплив магнітного поля може бути використано:

- у процесі синтезу полімерів;
- при затвердінні епоксидних смол;
- у процесі переробки полімерів і формування полімерних виробів;
- при отриманні ПКМ, які містять дрібнодисперсні і волокнисті наповнювачі.

Серед методів модифікації структури та вдосконалення властивостей композитів, актуальним є формування полімеркомпозитних матеріалів під впливом зовнішніх енергетичних полів; проте закономірності впливу зовнішніх факторів щодо механізму структуроутворення в композитах з високодисперсними наповнювачами не достатньо вивчені. Застосування зовнішніх полів призводять до підвищення температури в'язучого, що значно знижує його в'язкість [102-104]. Відповідно, полімер краще заповнює нерівності та дефекти на поверхні частинок, що є необхідною умовою для утворення міцної зв'язку між полімером і твердою фазою. Обробка композицій фізичними полями на стадії змішування сприяє рівномірному розподілу компонентів в об'ємі матеріалу завдяки підвищенню їх рухливості. Фізичні поля діють на рівні тонкої структури, вони змінюються конформаційний набір молекул, що дає змогу створювати оптимальної просторової сітки в'язучого. В результаті цього, відбувається підвищення фізико-механічних та експлуатаційних характеристик композитних матеріалів та захисних покриттів на їх основі [105].

В роботі [106] досліджено вплив постійного магнітного поля на структуру та питому теплоємність композитів на основі епоксидного

полімеру та одного з оксидів металів (Al_2O_3 , Fe_2O_3) або їх суміші з поліаніліном. Проведені дослідження показали ефективність застосування зовнішніх постійних магнітних полів (ЗПМП) для зміни структури композитів, наповнених як дисперсними нанорозмірними оксидами металів, так і їх сумішшю з діамагнітним наповнювачем. Дослідження гетерогенності та ефективного розміру мікрообластей гетерогенності показали, що магнітне поле дає змогу в широкому інтервалі змінювати ці характеристики композитних полімерних матеріалів. Результати структурних досліджень і температурної залежності теплоємності композитів узгоджуються в тому, що ЗПМП сприяє процесам зростання ближнього трансляційного порядку міжвузлових фрагментів епоксиполімеру як у вихідному стані, так і в стані композиту.

В роботі [107] досліджено вплив змінного магнітного поля на ударну в'язкість епоксикомпозитів. Обробку композицій проводили за допомогою розробленого пристрою змінним магнітним полем частотою 0,02-200 кГц при вмісті феромагнітного наповнювача до 150 мас.ч. на 100 мас.ч. в'язучого. Методом математичного планування експерименту досліджено ударну в'язкість в залежності від режимів магнітної обробки. Встановлено, що для забезпечення високих значень ударної в'язкості у епоксидне в'язуче необхідно вводити 25-35 мас.ч. фериту, та обробляти змінним магнітним полем частотою 100-200 кГц. Це пояснюється тим, що змінне магнітне поле викликає збільшення кількості активних центрів та забезпечує орієнтування доменів макромолекул, що у свою чергу приводить до підвищення фізико-механічних властивостей матеріалу.

В роботі [108] показано, що додаткова комплексна обробка епоксидних композицій на стадії отримання сприяє їх структурованості за рахунок більш рівномірного розподілу структурних складових, активізації взаємодії на межі розділу фаз, а також забезпечує зменшення дефектності систем. Це дозволило підвищити ступінь структурованості епоксисиліцій-органічного композиту

($G = 95,7\%$) внаслідок утворення додаткових вузлів зшивання між активними групами на поверхні наповнювача та функціональними групами епоксисиліцій-органічної компоненти.

В роботі [109] досліджено вплив змінного магнітного поля низької частоти на ударну в'язкість, теплостійкість, модуль пружності та руйнівне напруження при згинанні зразків з епоксидної матриці та

полімерної композиції, що містить феромагнітний наповнювач. Визначено оптимальні режими магнітної обробки для отримання матеріалу із заданими властивостями. Встановлено, що обробка полімерних композицій на основі епоксидного в'язучого змінним магнітним полем низької частоти дозволяє підвищити їх фізико-механічні характеристики, а саме ударної в'язкості на 38 % для епоксиолімеру та 55% – для композиту з феритовим наповнювачем, теплостійкості – на 4% та 5,5% відповідно, модуля пружності – на 46% та 42%, руйнівного напруження при згині – на 29% та 60%. Встановлено, що за оптимального часу обробки (60 хв), максимальний ефект досягається при частоті змінного магнітного поля 20-300 кГц. Доведено, що основною величиною, що впливає на покращення когезійних характеристик епоксикомпозитів, які обробляли у магнітному полі, є магнітна індукція. Причому суттєве покращення фізико-механічних характеристик спостерігали при індукції 650-680 Тл.

В роботах [110, 111] встановлено, що введення наповнювачів сприяє зростанню динамічного модуля пружності. Дія постійних фізичних полів сприяє зменшенню динамічного модуля пружності внаслідок впорядкування структури і ущільнення макромолекул матриці і наповнювача в епоксидних композитах. Виявлено, що застосування зовнішніх фізичних полів дозволяє змінювати відносну деформацію наповнених епоксидних композиційних матеріалів від 5% до 15%. Також встановлено, що для систем «епоксидний полімер – CdO», сформованих під дією зовнішніх постійних фізичних полів, спостерігається зменшення температури деструкції на 50 К, загальної кількості реєстрованих у маспектрі газоподібних продуктів до 87 одиниць і на 18% показника загального іонного струму. Проте, для систем «епоксидний полімер – PbO» характерне збільшення температури максимумів розкладання і до 13,8% загального іонного струму. Вплив фізичних полів на систему «епоксидний полімер – Cr₂O₃» провокує зменшення загального іонного струму на 25%, питому інтенсивність іонних фрагментів до 20%. Введення до складу наповнювача поліаніліну призводить до значного зниження температури максимального виділення летких компонентів.

В роботі [112] досліджено вплив циклічного режиму обробки композицій на основі епоксидної смоли на процеси структурування високонаповнених прескомполімерів в полі струмів надвисоких частот. В результаті даної обробки скорочено тривалість процесу

структурування та забезпечено високі фізико-механічні і триботехнічні характеристики епоксикомпозитів. Визначено оптимальну кількість циклів нагрівання та охолодження, тривалість даних циклів та представлено особливості формування структури епоксикомпозитів під циклічним впливом електромагнітного випромінювання.

Авторами роботи [113] показана доцільність електромагнітної обробки кремнійорганічного лаку, що підвищує фізико-механічні властивості епоксикомпозитів, порівняно з епоксиолімерами, що містять необроблений модифікатор, за рахунок видалення толуолу, який присутній в складі кремнійорганічного лаку. Толуол є розчинником, наявність якого в епоксисистемі перешкоджає утворенню максимальної кількості хімічних та фізичних вузлів зшивання між компонентами полімерної системи. Досліджено, що обробка кремнійорганічного лаку в електромагнітному полі протягом 20 хв, призводить до зниження ударної в'язкості в 1,8-2,2 рази, що становить 5,9 кДж/м², 5,6 кДж/м², 4,2 кДж/м² для епоксикомпозитів, кінцева температура термічної обробки яких становить 140 °С, 180 °С, 160 °С відповідно.

1.4. Висновки та постановка завдань досліджень

Авіабудування потребує не лише використання нових легких металів, але і розробки нових покриттів, здатних захистити основний металевий сплав від агресивної дії атмосфери та перемінних температур.

Складність нанесення гальванічних покриттів на вироби з алюмінію і його сплавів пов'язані з наявністю на їх поверхні природної оксидної плівки, яка перешкоджає міцному зчепленню металевої основою із покриттям. Оскільки природний оксидний шар не здатний повністю захистити алюміній від агресивного середовища, тому активно використовували покриття на основі хрому. Наразі використання хромування суворо обмежене екологічними стандартами через високу токсичність та канцерогенність шестивалентних іонів хрому.

Найбільш ефективними гідрофобними агентами для отримання полімерних покриттів є функціональні фторвмісні олігомери. Однак епоксидні смоли у своєму складі мають реакційноздатні епоксидні і гідроксильні групи, які можуть вступати в хімічні реакції з різними

речовинами з утворенням складніших сполук, що дозволить отримати покриття з підвищеними фізико-механічними характеристиками.

Порівняно зі звичайними, органічно розчинними фарбами та лаками, полімерні покриття є хімічно стійкими до дії розчинників, лугів, кислот, бензину, мастил тощо. Полімерні покриття можуть піддаватися впливу підвищеної температури (постійно або періодично), не змінюючи термін експлуатації та є екологічно безпечними.

Найбільш ефективним способом підвищення термічної стійкості є апретування, тобто створення на поверхні наповнювача мало проникного захисного шару, що містить тугоплавкі сполуки, стійкі до окислення. Необхідними умовами при виборі апретованого компоненту є термодинамічна сумісність з усіма компонентами композиту і окислювальна стійкість у всьому робочому інтервалі температур. Апрети повинні забезпечувати: зниження рівня залишкових напружень (за рахунок зменшення усадки в'язучого); повне змочування поверхні наповнювача; витіснити з мікротріщин пари води і повітря; заповнювати мікродефекти в поверхневому шарі наповнювача.

Перспективним методом модифікації структури та покращення властивостей композитів є використання зовнішніх енергетичних полів, однак закономірності впливу даних полів на механізми структуроутворення в композитах, що містять високодисперсні наповнювачі не достатньо вивчені. Застосування зовнішніх полів є досить ефективним, оскільки покращує взаємодію між компонентами, що є необхідною умовою для утворення міцної зв'язку між полімером і твердою фазою. Обробка композицій фізичними полями на стадії змішування сприяє рівномірному розподілу компонентів композиції завдяки підвищенню їх рухливості. Фізичні поля діють на рівні надмолекулярної структури, вони змінюють конформаційний набір молекул, що дає змогу оптимізувати просторову сітку в'язучого, в результаті чого відбувається підвищення фізико-механічних та експлуатаційних характеристик композитних матеріалів та захисних покриттів на їх основі.

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити такі основні завдання:

- дослідити вплив дрібнодисперсних оксидів металів на фізико-механічні характеристики епоксикомпозитів за умови їх інтенсивного структурування;

- дослідити механізм структурування модифікованих епоксикомпозитів, наповнених апретованими частинками оксиду металу;
- визначити оптимальний вміст термопластичного модифікатора, розчинника та дрібнодисперсного наповнювача в полімерній матриці;
- дослідити фізико-механічні властивості та структуру епоксикомпозитів, додатково оброблених у фізичних полях;
- розробити технології апретування наповнювача та формування двошарових модифікованих епоксикомпозитних покриттів.

2. ВПЛИВ МОДИФІКУВАННЯ НА ФІЗИКО-МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ЕПОКСИКОМПОЗИТІВ

2.1. Вплив теплової енергії на структурування епоксиполімерних покриттів

Для забезпечення технологічності формування покриттів необхідно визначити здатність епоксидних композицій інтенсивно структуруватися під впливом теплової енергії [125]. Тому на початку роботи необхідно провести дослідження впливу теплової енергії на процеси структурування епоксикомпозитних покриттів.

Мінімальне значення ударної в'язкості ($KC=0,36$ кДж/м²) мають епоксиполімерні зразки (рис. 2.1) з товщиною 5 мм та 10 мм та часом витримки 15 хв. У випадку підвищення витримки до 20 хв ударна в'язкість епоксиполімерів зростає на 60%, при цьому значення характеристики складає 0,91-0,93 кДж/м². Підвищення ударної в'язкості для зразків товщиною 5 мм відбувається у випадку збільшенням часу витримки, що пов'язано з утворенням більшої кількості хімічних зв'язків. Структурування композицій протягом 25 хв призводить до зниження на 39% ударної в'язкості епоксиполімерних зразків товщиною 5 мм порівняно зі зразками, які витримано в камері сушильної шафи протягом 20 хв за температури 50 °С. Очевидно, що зниження ударної в'язкості пов'язано з невеликою товщиною зразків, тому тепла енергія швидко надходить до центральної зони та зумовлює інтенсивне структурування локальних зон з високою щільністю поперечних зшивок полімерної сітки.

Ударна в'язкість зразків товщиною 10 мм з витримкою 15 хв складає 0,38 кДж/м². Структурування за витримки 20 хв забезпечує зростання ударної в'язкості на 62% (0,99 кДж/м²), а витримка 25 хв призводить до незначного зростання даної характеристики на 16%. Встановлено, що у випадку зростання тривалості витримки за підвищеної температури 50 °С для зразків з товщиною 10 мм відбувається зростання ударної в'язкості, що пов'язано із збільшенням об'єму композиції, в якому відбувається більш рівномірний розподіл теплової енергії.

Витримка зразків товщиною 15 мм за температури структурування 15 хв забезпечує підвищення в 4,1 раз ударної в'язкості (1,57 кДж/м²), порівняно із епоксиполімерними зразками товщиною 10 мм.

Збільшення витримки до 20 хв забезпечує прогнозоване підвищення характеристики на 68%, що пов'язано з оптимальним запасом теплової енергії, яку отримав зразок. Очевидно, що даний запас енергії являє собою сумарну кількість теплової енергії, яка надходить зовні, та теплової енергії, яка генерується під екзотермічної реакції утворення поперечних зшивок між макромолекулами епоксидної смоли. У випадку збільшення тривалості витримки композиції до 25 хв ударна в'язкість знизиться на 57%, порівняно з витримкою 20 хв. Це пов'язано з надлишковою кількістю теплової енергії, яку отримує композиція зовні протягом більшого часу витримки. Відповідно, дана енергія призводить до інтенсивного структурування та формування напруженого стану системи.

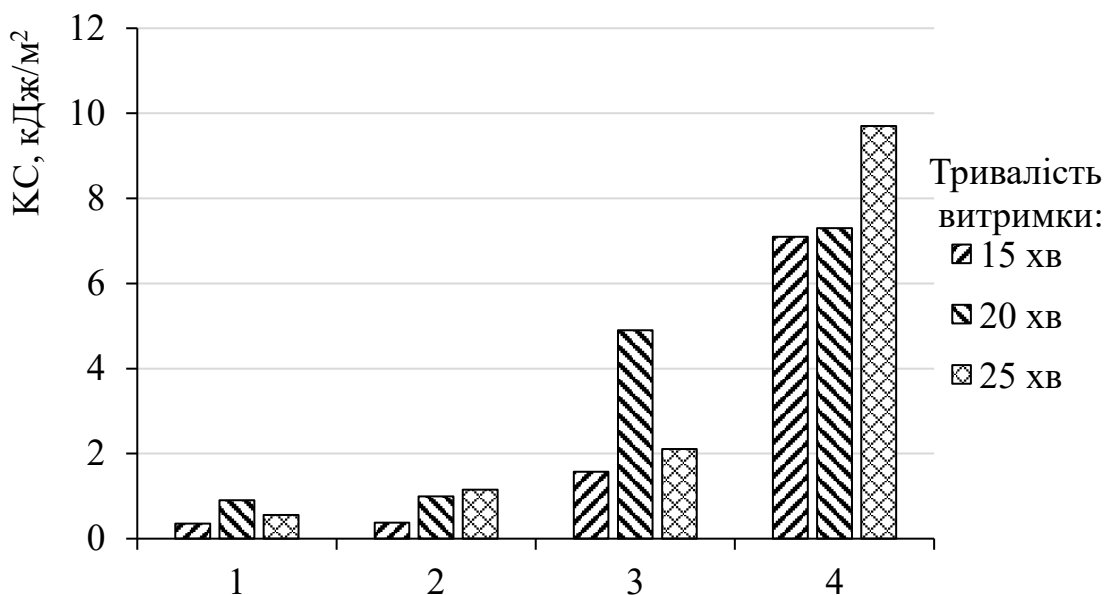


Рис. 2.1. Залежність ударної в'язкості епоксиполімерних зразків структурованих за температури 50 °С від товщини: 1 – 5 мм; 2 – 10 мм; 3 – 15 мм; 4 – 20 мм

Якщо зразки товщиною 20 мм витримувати за температури 50 °С протягом 15 хв та 20 хв ударна в'язкість зростає у 4,5 рази і складає 7,1-7,2 кДж/м². Дане підвищення ударної в'язкості пов'язано, на нашу думку, з оптимальною температурою на першому етапі структурування, коли композиція отримує зовні необхідну кількість теплової енергії. У зразках більшої товщини тепла енергія повільніше проникає всередину композиції через низьку теплопровідність системи. Це забезпечує більш рівномірне структурування та знижує ймовірність формування напруженого стану. Підвищення тривалості витримки до 25 хв призводить до

зростання ударної в'язкості на 40% ($KC=9,69 \text{ кДж/м}^2$), порівняно із зразками, витримка яких складала 15 хв та 20 хв, що вказує на необхідність підвищення кількості теплової енергії для завершення процесу структурування зразків більшого об'єму.

Значення ударної в'язкості епоксиполімерних зразків товщиною 5 мм структурованих за температури $60 \text{ }^\circ\text{C}$ з витримкою 15 хв є вищими у 4,2 рази, порівняно із аналогічними зразками структурованими за температури $50 \text{ }^\circ\text{C}$. Очевидно, що вища температура забезпечує формування більшої кількості хімічних зв'язків за рахунок того, що композиція отримує зовні більше теплової енергії (рис. 2.2). Підвищення витримки композиції до 20 хв майже не впливає на значення ударної в'язкості, однак витримка за температури $60 \text{ }^\circ\text{C}$ протягом 25 хв забезпечує зростання даної характеристики у 2,1 рази, що пов'язано з формуванням додаткових хімічних зв'язків, порівняно із структуруванням композиції, витримка якої складала 15 хв та 20 хв.

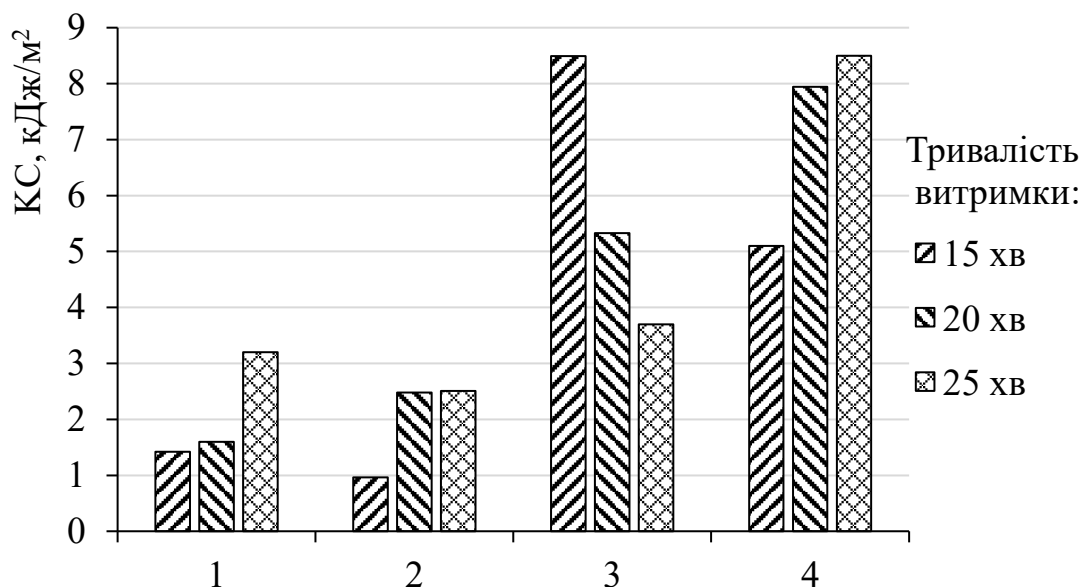


Рис. 2.2. Залежність ударної в'язкості епоксиполімерних зразків структурованих за температури $60 \text{ }^\circ\text{C}$ від товщини: 1 – 5 мм; 2 – 10 мм; 3 – 15 мм; 4 – 20 мм

Мінімальне значення ударної в'язкості ($0,961 \text{ кДж/см}^2$) мають епоксиполімерні зразки товщиною 10 мм та часом витримки 15 хв за температури структурування $60 \text{ }^\circ\text{C}$. Підвищення тривалості витримки до 20 хв та 25 хв призводить до зростання ударної в'язкості ($2,5 \text{ кДж/м}^2$), що 2,5-2,6 раз вище порівняно з витримкою 15 хв. Також

значення ударної в'язкості даних зразків є вищими у 2,7 раз, порівняно із зразками, які структуровані за температури 50 °С аналогічної витримки. Очевидно, що надходження до композиції додаткової теплової енергії сприяє утворенню більшої кількості хімічних зв'язків, які визначають стійкість епоксиполімеру до впливу динамічних навантажень.

Найвище значення ударної в'язкості (8,5 кДж/м²) мають епоксиполімерні зразки товщиною 15 мм з витримкою в камері сушильної шафи протягом 15 хв за температури структурування 60 °С. Дана температура забезпечує оптимальну кількість теплової енергії, яку отримує система зовні. Підвищення тривалості витримки до 20 хв та 25 хв спричиняє зниження ударної в'язкості до 5,3 кДж/м² та до 3,6 кДж/м² відповідно, що менше у 1,6-2,4 рази, порівняно з витримкою даних зразків протягом 15 хв. Очевидно, що підвищення тривалості витримки спричиняє появу напруженого стану через інтенсивне структурування поверхневих шарів, порівняно з центральною частиною. Це пов'язано з тим, що поверхневі шари отримують надлишкову кількість теплової енергії, яка спричиняє локальне структурування за рахунок підвищення кількості поперечних зшивок між макромолекулами та відповідно знижує рухливість сегментів макромолекул епоксиполімерної сітки.

Ударна в'язкість епоксиполімерних зразків товщиною 20 мм зростає у випадку підвищення тривалості витримки за температури 60 °С. Ударна в'язкість даних зразків після витримки 15 хв становить 5,1 кДж/м² і зростає на 37% за рахунок підвищення тривалості витримки до 20 хв. Збільшення тривалості витримки до 25 хв зумовлює незначне підвищення на 8% ударної в'язкості епоксиполімерів. Це пов'язано з тим, що збільшення тривалості обробки спричиняє генерацію теплової енергії в середині композиції за рахунок протікання екзотермічної реакції утворення хімічних зв'язків. Дана тепла енергія здатна генеруватися в більш об'ємних зразках, які містять більшу кількість реакційноздатних груп. Крім того тепла енергія, яка утворилася за рахунок екзотермічної реакції не видаляється миттєво через низьку теплопровідність композиції та відсутність градієнта температури, оскільки поверхневі шари нагріті до температури 60 °С. В результаті система отримує збалансований розподіл теплової енергії, яка рівномірно розподілена в об'ємі зразка, що сприяє формуванню структури епоксиполімеру стійкої до динамічного впливу.

Ударна в'язкість епоксиполімерних зразків товщиною 20 мм, які структуровані за температури 50 °С є вищою за епоксиполімери структуровані за температури 60 °С, оскільки за температури 50 °С відбувається формування більш однорідної структури, в якій поширення тріщини реалізується в одній площині (рис. 2.3, а). Даний режим структурування забезпечує утворення значної кількості хімічних зв'язків, які розподілені рівномірно в об'ємі матеріалу. Лінії сколювання розташовані в одному напрямку паралельно до поверхні, що вказує на пошарову неоднорідність в об'ємі матеріалу. Очевидно, що формування паралельних площин відбувається по мірі надходження зовнішньої теплової енергії.

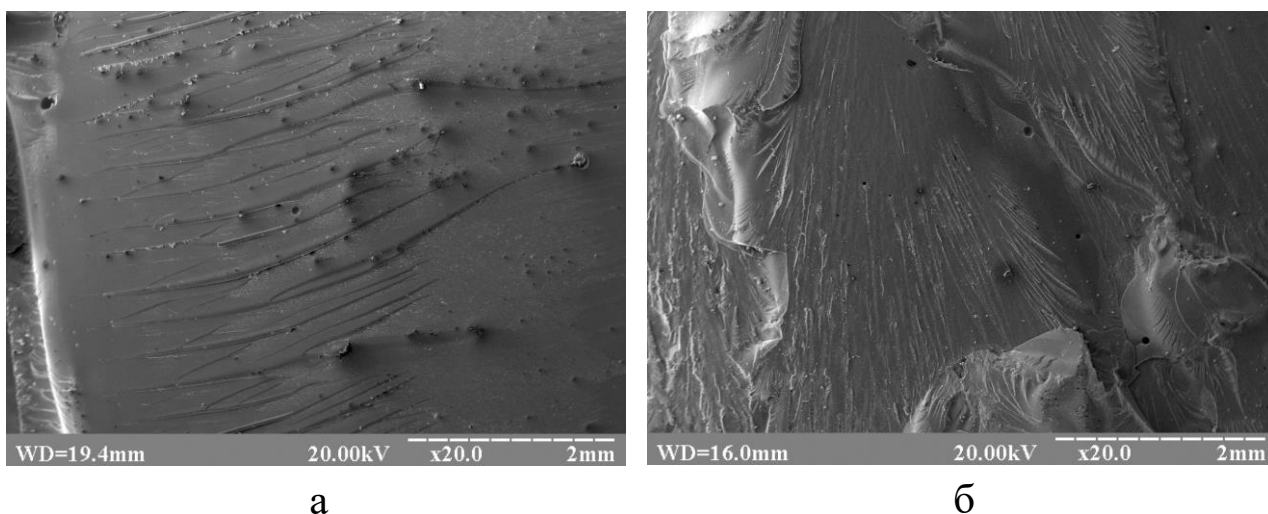


Рис. 2.3. Фрактограми зламу епоксиполімерного зразка структурованого протягом 15 хв за температури: а – 50 °С, б – 60 °С

На поверхні зламу епоксиполімерних зразків, які структуровані протягом 25 хв, присутні однорідні ділянки без дрібних ліній сколювання, які розділені великими лініями сколювання (рис. 2.3, б). Дані ділянки мають криволінійну поверхню, що вказує на зміну напрямку переміщення тріщини в структурі полімерної сітки. Це пов'язано із формуванням в структурі надмолекулярних утворень, які розділені між собою поверхнями, структура яких характеризується низькою кількістю хімічних зв'язків і відповідно легко руйнується під впливом зовнішнього механічного навантаження. Зміна напрямку переміщення тріщини потребує додаткової енергії, що підвищує ударну в'язкість епоксиполімеру. В центральній частині зразка знаходиться неоднорідна структура, формування якої пов'язано з деформуванням полімерної сітки. Оскільки утворення хімічних

зв'язків відбувалось в напрямку від поверхневих шарів до центральної частини по мірі надходження зовні теплової енергії, це зумовило спотворення в'язкої центральної частини, яка була оточена більш жорсткими структурованими шарами.

Поверхня зламу епоксиполімерних зразків структурованих за температури 60 °С протягом 15 хв являє собою площину, на якій присутні ділянки з вираженим глибоким рельєфом (рис. 2.4, а). Наявність площини свідчить про формування однорідної структури на даній ділянці, оскільки тривалість процесу структурування епоксиполімеру є невеликою. Поява ділянок з неоднорідною структурою пов'язана з процесом структурування за підвищеної температури (60 °С), яка спричиняє структурування окремих зон через надходження теплової енергії зовні та зсередини в результаті генерації під час екзотермічної реакції утворення хімічних зв'язків. Наявність дрібних паралельних ліній сколювання вказує на інтенсивне надходження теплової енергії в більшій мірі зовні.

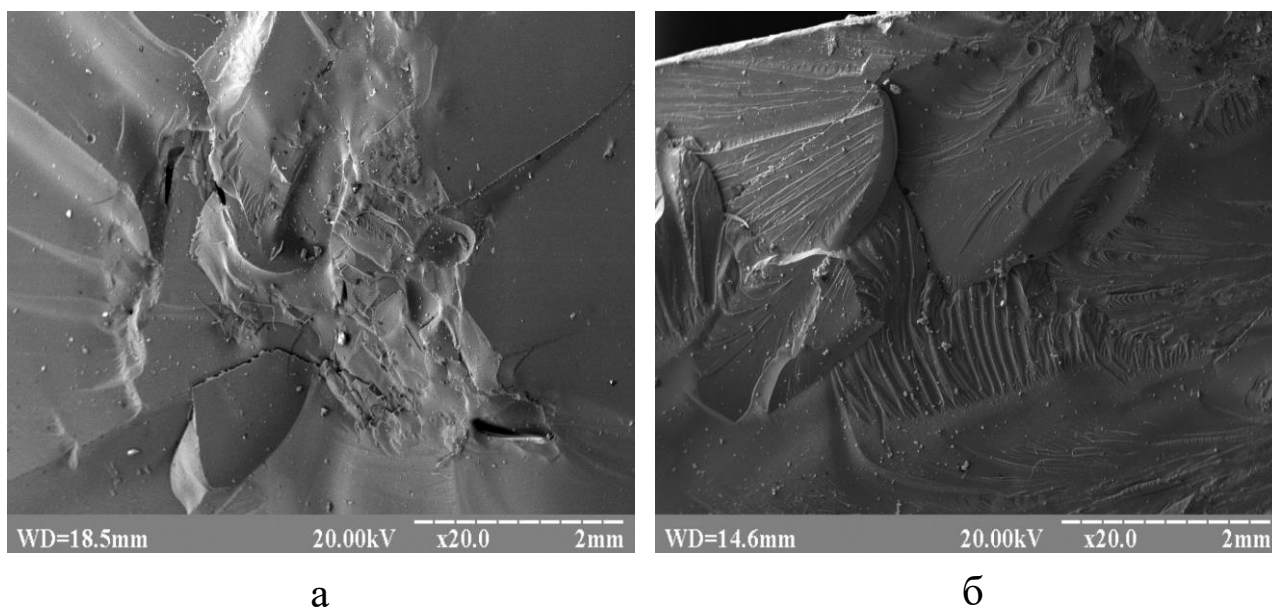


Рис. 2.4. Фрактограми зламу епоксиполімерного зразка структурованого протягом 25 хв за температури: а – 50 °С, б – 60 °С

Поява ділянок на фрактограмі зламу з чітко вираженою неоднорідною структурою зафіксовано в епоксиполімерах структурованих за температури 60 °С протягом 25 хв (рис. 2.4, б). Наявність великих ліній сколювання та крупних ділянок епоксиполімерів зумовлена утворенням надмолекулярних утворень, які створюють неоднорідність полімерної сітки. Утворення крупних

ділянок відбувається в результаті додаткової теплової енергії, яка генерується в більш товстих зразках. Це вказує на локалізацію напруженого стану, що сприяє одночасній появі та поширенню тріщин в даній структурі під час дії динамічного навантаження. Вища температура призводить до інтенсивного пошарового утворення хімічних зв'язків по мірі надходження теплової енергії, в результаті чого виникають дрібні лінії сколювання, що свідчить про наявність підвищеного напруженого стану.

2.2. Вплив дисперсних оксидів металів на механічні властивості епоксикомпозитів

Експериментально встановлено, що формування наступного шару епоксиполімерного покриття товщиною 100-150 мкм необхідно проводити після переведення нанесеного шару у склоподібний шар за температури 70 °С прогягом 15 хв, що забезпечує утворення первинних хімічних зв'язків. Захисні покриття на лопатках вхідного направляючого апарату реактивних авіадвигунів повинні мати високу адгезійну міцність та абразивну стійкість, тому в якості наповнювачів доцільно використовувати високодисперсні мінеральні добавки на основі оксидів металів, які мають високу твердість.

Для епоксикомпозитів, що містять 6 мас. ч. високодисперсного порошку оксиду титану, відбувається підвищення адгезійної міцності клейового з'єднання на 12-15%, що зумовлено утворенням додаткових міжмолекулярних зв'язків між реакційноздатними групами на поверхні частинок і гідроксильними групами епоксидної смоли (рис. 2.5) [126]. Подальше підвищення вмісту порошку оксиду титану від 6 мас. ч. до 16 мас. ч. призводить до зниження даної характеристики на 8-12%, що пов'язано з нерівномірним розподілом частинок порошку в епоксидній матриці та зниженням його ліофільності через високий ступінь дисперсності та утворення агломератів [127].

При додаванні невеликої кількості порошку оксиду хрому (2-6 мас. ч.) відбувається зниження в 2,1-2,3 рази адгезійної міцності епоксикомпозитного матеріалу до поверхні субстрату порівняно із ненаповненою системою. Це пов'язано із блокуванням процесу утворення ковалентних зв'язків між кінцевими групами епоксидної смоли і амінними групами поліетиленполіаміну через невисоку питому поверхню частинок порошку оксиду хрому.

При збільшенні вмісту порошку оксиду хрому до 12 мас. ч. відбувається підвищення адгезійної міцності клейового з'єднання, оскільки зростає кількість частинок порошку оксиду хрому в епоксикомпозиті та сумарна кількість гідроксильних груп, які знаходяться на поверхні частинок. При цьому міцність клейового з'єднання епоксикомпозитів з вмістом порошку оксиду хрому не перевищує значення адгезійної міцності клейового з'єднання епоксиполімерів без наповнювачів. Це вказує на те, що даний наповнювач за підвищеного вмісту наповнювача (8-12 мас. ч.) забезпечує підвищення адгезійної міцності в'язучого до наповнювача порівняно з низьким вмістом порошку (2-6 мас. ч.).

Отже домінуючим фактором у процесі визначення адгезійної міцності клейового з'єднання є когезійна складова епоксикомпозиту [128]. Тому можна стверджувати, що зростання адгезійної міцності епоксикомпозитів, наповнених порошком оксиду хрому, до поверхні субстрату не відбувається.

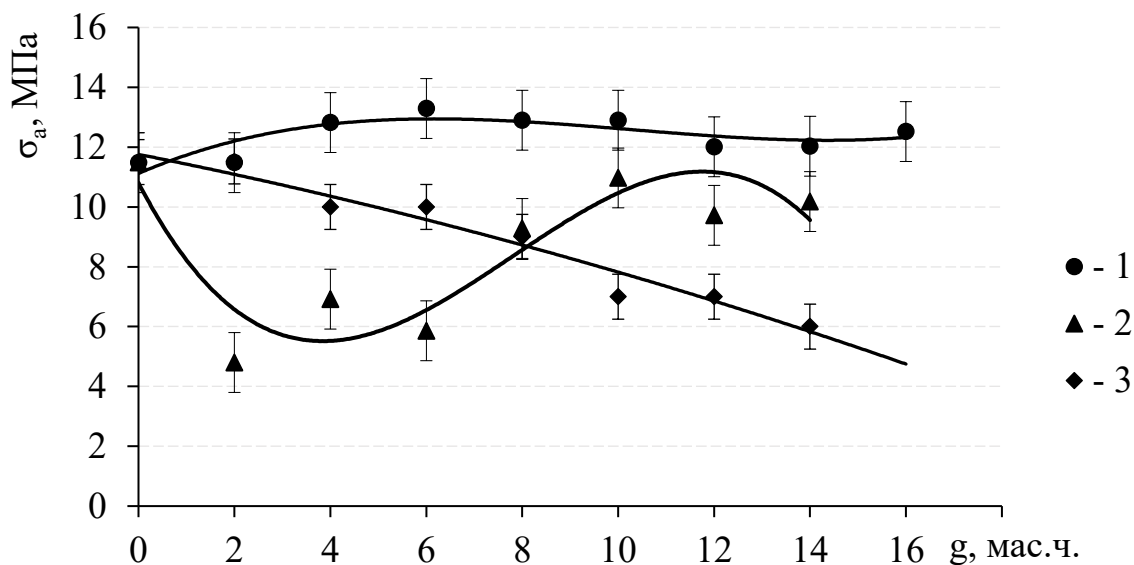


Рис. 2.5. Залежність адгезійної міцності епоксикомпозитів від вмісту високодисперсного порошку:

1 – титан (IV) оксид; 2 – хром (III) оксид; 3 – алюміній оксид

Введення порошку алюміній оксиду призводить до зниження адгезійної міцності епоксикомпозитного матеріалу, що пов'язано з морфологічними параметрами наповнювача, частинки якого є більшими та мають гострі виступи на поверхні, що підвищує ймовірність появи тріщини та її самовільного поширення.

Введення порошку титан (IV) оксиду призводить до підвищення когезійної міцності, за рахунок чого руйнування відбувається на межі розділу між шаром епоксидного матеріалу та поверхнею субстрату. За невисокого вмісту порошку (2-4 мас. ч.) переважає адгезійний характер руйнування клейового з'єднання із змінним рельєфом (рис. 2.6, а). Це пов'язано з тим, що частина вільних гідроксильних груп

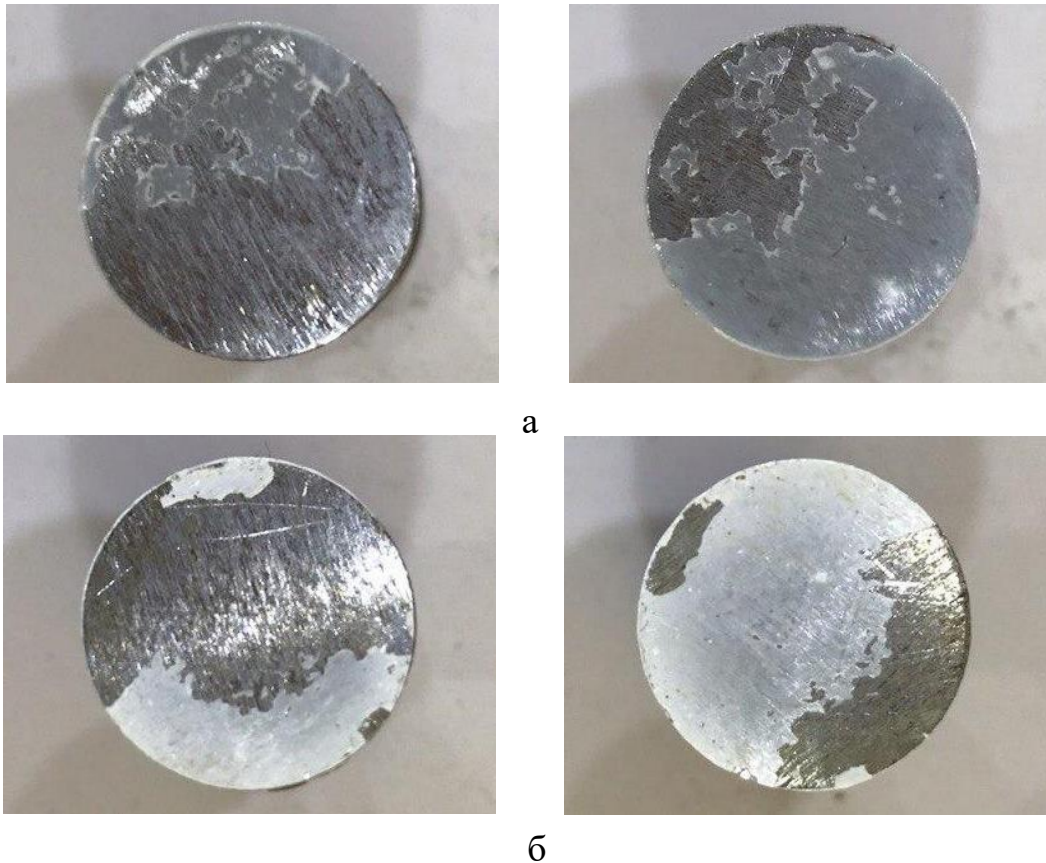


Рис. 2.6. Загальний вигляд поверхні руйнування клейового з'єднання композитів, наповнених високодисперсним порошком титан (IV) оксиду: а – 2 мас. ч.; б – 10 мас. ч.

епоксидної смоли, які не утворили зв'язки з поверхнею частинок, приймають участь в утворенні водневих зв'язків з поверхнею субстрату.

За підвищеного вмісту порошку оксиду титану (10-14 мас. ч.) кількість гідроксильних груп макромолекул епоксидної смоли зменшується через інтенсивну взаємодію з реакційноактивними групами на поверхні частинок, тому руйнування клейового з'єднання також має переважно адгезійний характер із змінним рельєфом через зниження рухливості сегментів макромолекул та підвищення опору до появи мікротріщин (рис. 2.6, б).

Оскільки частинки порошку оксиду хрому за невисокого вмісту (2-6 мас. ч.) блокують утворення полімерної сітки, тому руйнування

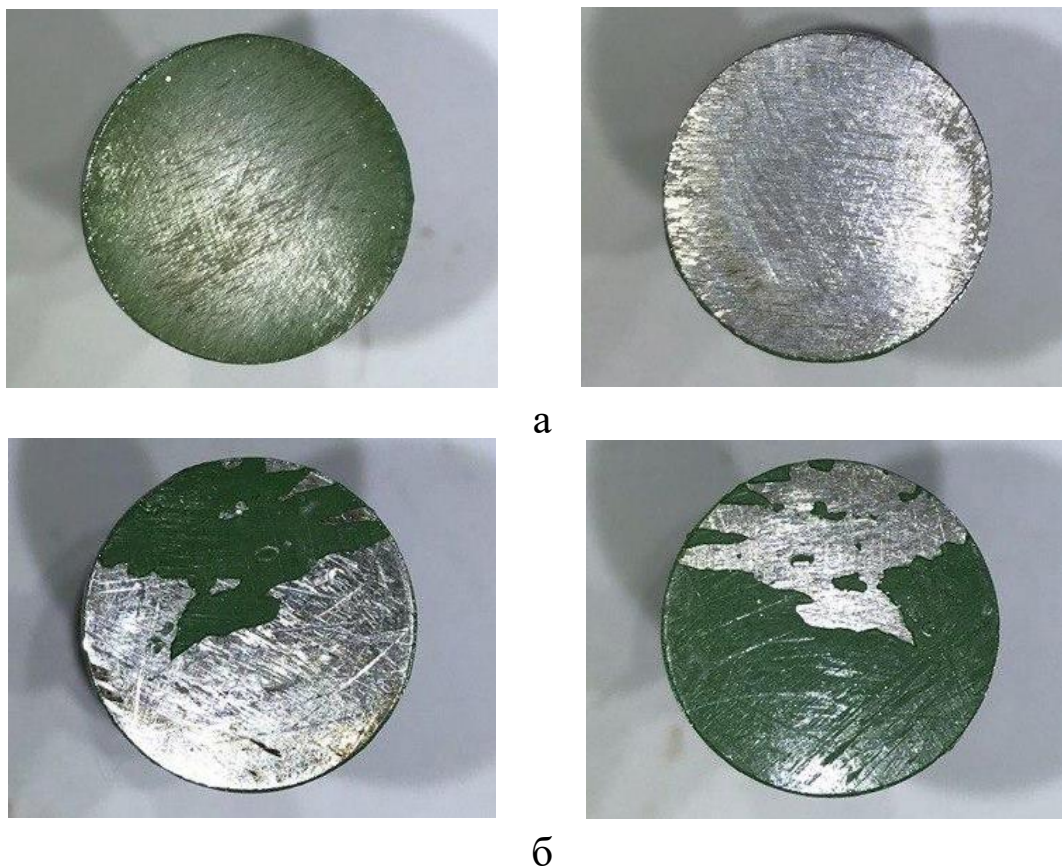


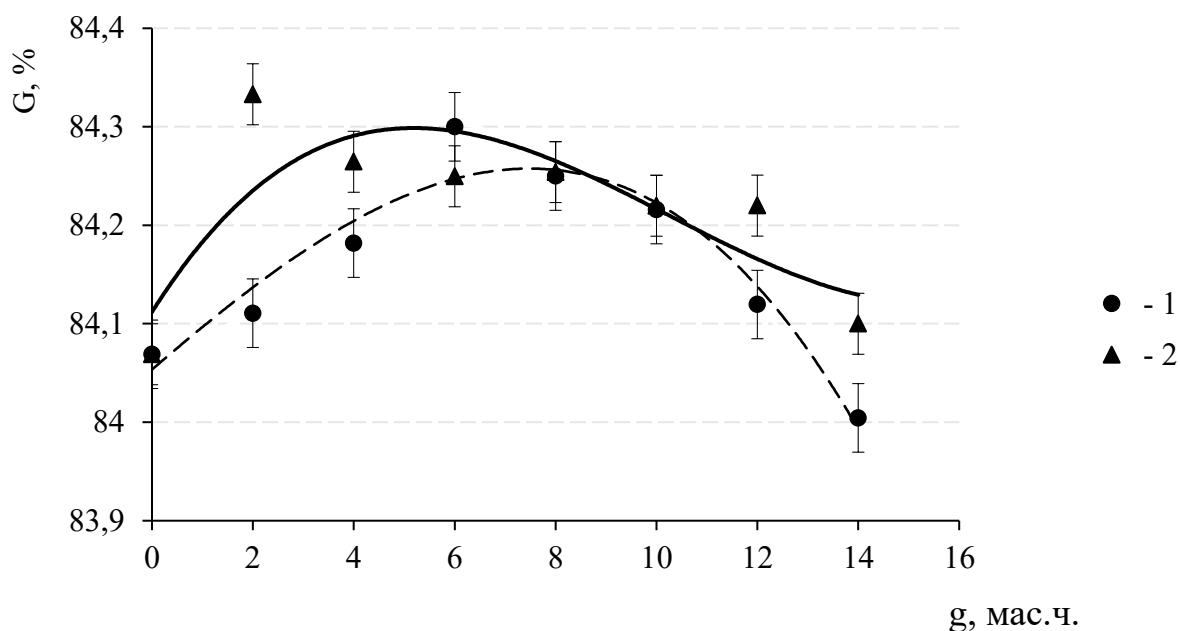
Рис. 2.7. Загальний вигляд поверхні руйнування клейового з'єднання епоксикомпозитів, наповнених високодисперсним порошком хром (III) оксиду:
а – 2 мас. ч.; б – 10 мас. ч.

клейового з'єднання даних епоксикомпозитів має чітко виражений адгезійний характер (рис. 2.7, а). При цьому поширення тріщини відбувається чітко по межі розділу «епоксикомпозит-субстрат».

У випадку введення порошку оксиду хрому в кількості (8-12 мас. ч.) відбувається підвищення адгезійної міцності клейового з'єднання, оскільки підвищується стійкість епоксиолімерної сітки до деформації під час статичного навантаження, в результаті чого руйнування клейового з'єднання має адгезійний характер із змінним рельєфом (рис. 2.7, б).

Досліджено, що введення в епоксиолімерну систему 4-6 мас. ч. високодисперсного порошку оксиду хрому призводить до збільшення міцності при стисканні на 19-21% (рис. 2.8) і досягнення максимального значення 73,5 МПа, що пояснюється формуванням

однорідної структури з низькими внутрішніми напруженнями. Подальше підвищення вмісту наповнювача призводить до зниження



даної характеристики на 15-18% і за вмісту 10-14 мас.ч. досягає мінімального значення – 59,2 МПа.

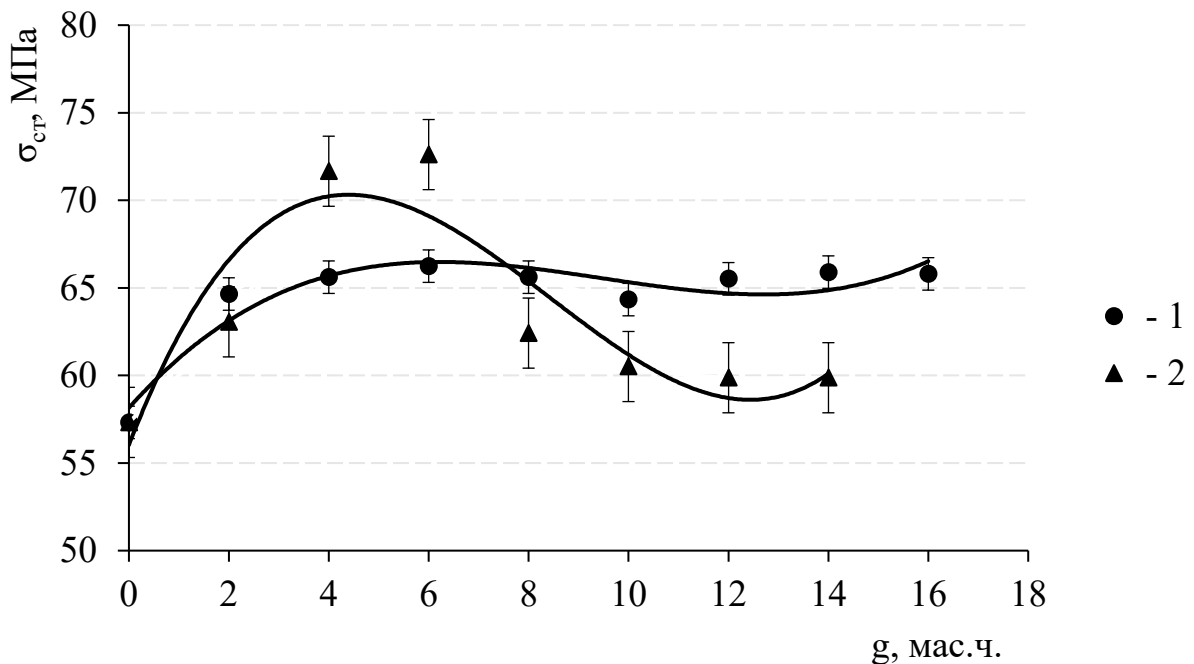
Рис. 2.8. Залежність межі міцності при стисненні епоксикомпозитів від вмісту високодисперсного порошку:

1 – титан (IV) оксид; 2 – хром (III) оксид

Підвищення межі міцності при стисканні зразків, що містять невисоку кількість порошку оксиду хрому, пов'язано з формуванням оптимальної структури епоксикомпозиту, в якій частинки наповнювача виконують армуючу функцію. Дані частинки перешкоджають деформації полімерної сітки матриці, в результаті чого підвищується опір статичному навантаженню. З підвищенням вмісту наповнювача кількість зв'язків між в'язким та наповнювачем очевидно зростає, однак міцність знижується через формування напруженого стану системи. Це пов'язано з нерівномірним розташуванням частинок, вміст яких є надлишковим, в результаті чого відбувається формування дефектної структури.

Введення високодисперсного порошку оксиду титану підвищує міцність епоксикомпозитів при стисканні на 13-15%, оскільки дані частинки також виконують армувальну функцію. Максимальне значення міцності при стисканні становить 66,5 МПа при вмісті 6 мас. ч., що пояснюється оптимальним ступенем структурування епоксикомпозитного матеріалу. Значення межі міцності

епоксикомпозитів наповнених порошком оксиду титану є нижчими за міцність епоксикомпозитів наповнених порошком оксиду хрому через вищу дисперсність порошку оксиду титану. Частинки даного порошку легше переміщуються під час дії навантаження, порівняно з більш крупнішими частинками порошку оксиду хрому. Подальше підвищення вмісту порошку титан (IV) оксиду призводить до стабілізації значень межі міцності, що обумовлено збільшенням кількості армуючих елементів. При вищому вмісту порошку титан (IV) оксиду значення межі міцності при стиску є вищими, порівняно з епоксикомпозитами з аналогічним ступенем наповнення системи порошком хром (III) оксиду, що пов'язано з формуванням неоднорідної структури. Очевидно, що при вищому вмісті наповнювачів домінуючий вплив має однорідність структури епоксикомпозиту. Тому частинки порошку вищої дисперсності здатні більш рівномірно



розташовуватись в полімерному в'язучому, ніж частинки більшого розміру

Рис. 2.9. Залежність вмісту гель-фракції епоксикомпозитів від вмісту високо-дисперсного порошку:

1 – титан (IV) оксид; 2 – хром (III) оксид

Введення порошку оксиду хрому призводить до підвищення вмісту гель-фракції епоксикомпозитів в діапазоні наповнення системи 2-4 мас.ч. (рис. 2.9). Експериментально встановлено, що найвищий ступінь структурування (84,35%) мають епоксикомпозити з вмістом 2

мас. ч. порошку оксиду хрому. В діапазоні наповнення 6-14 мас.ч. відбувається зниження вмісту гель-фракції, що пов'язано з надлишковим вмістом наповнювача. Даний наповнювач в оптимальному наповненні утворює міжмолекулярні зв'язки з епоксиолімерною матрицею, а у випадку подальшого підвищення вмісту порошку нові зв'язки не утворюються, що обмежено невеликою кількістю активних груп на поверхні частинок.

Для епоксикомпозитів, що містять в складі порошок оксиду титану в діапазоні 2-8 мас.ч. відбувається підвищення вмісту гель-фракції, через утворення додаткових зв'язків між компонентами системи. Максимальне значення ступеня структурування становить 84,33% для ступеня наповнення 6 мас.ч. При подальшому збільшенні вмісту порошку оксиду титану до 14 мас. ч. відбувається значне зниження ступеня структурування, що можна пояснити агломерацією частинок порошку.

Максимальні значення ступеня структурування епоксикомпозитів наповнених порошком оксиду титану зміщені в сторону вищого вмісту порошку, оскільки даний вміст забезпечує утворення максимальної кількості міжмолекулярних зв'язків з макромолекулами в'язучого. Це визначається наявністю гідроксильних груп, кількість яких на поверхні частинок оксиду титану є вищою порівняно з порошком оксиду хрому.

Мінімальні значення ударної в'язкості $5,1 \text{ кДж/м}^2$ (рис. 2.10) отримано для ненаповнених епоксиолімерних систем. При введенні порошку оксиду титану 2-6 мас. ч. спостерігається зростання ударної в'язкості на 20-30%, що пояснюється утворенням додаткових міжмолекулярних зв'язків між полімерною матрицею і частинками порошку. При введенні порошку більше 8 мас. ч. ударна в'язкість епоксикомпозитів різко знижується, що обумовлено наявністю агломерованих частинок, концентрація яких є вищою в полімерній матриці. Агломеровані частинки утворюють комплекси через високу питому поверхню, що не забезпечує змочування кожної частинки в повній мірі в'язучим. Дані комплекси є концентраторами напружень і під час поширення ударної хвилі є джерелом утворення мікротріщин.

При введенні порошку оксиду хрому ударна в'язкість епоксикомпозитів знижується 25-40% для всіх ступенів наповнення системи з досліджуваного діапазону. На нашу думку, має місце факт, оскільки цей порошок не містить на поверхні частинок необхідної кількості реакційноздатних груп для утворення нових

міжмолекулярних зв'язків та формування стійкої структури до впливу динамічних навантажень.

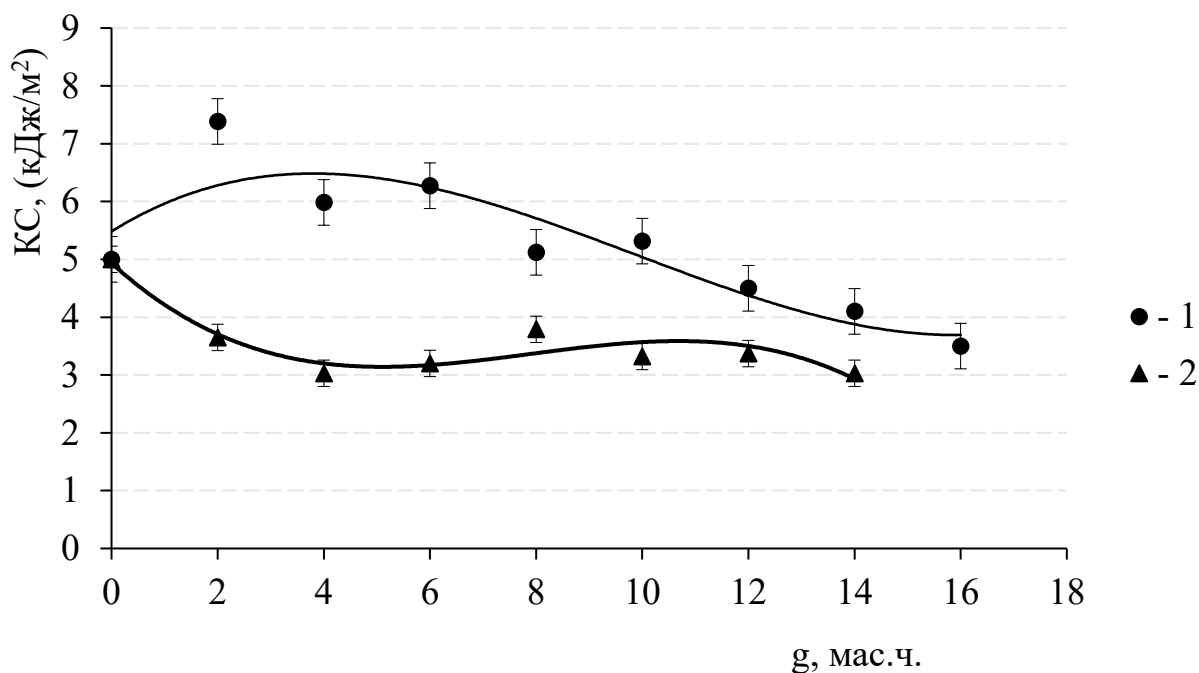


Рис. 2.10. Залежність ударної в'язкості епоксикомпозитів від вмісту високодисперсного порошку: 1 – титан (IV) оксид; 2 – хром (III) оксид

2.3. Апретування поверхні частинок наповнювача

Введення до складу композиції розчинника дозволить знизити в'язкість композиції та підвищити змочування в'язучим частинок наповнювача. Доцільним є використання високолетких речовин, які здатні швидко випаровуватися з композиції в процесі перемішування. В іншому випадку відбувається локалізація молекул розчинника в епоксиполімері, що призводить до утворення дефектів структури у вигляді пустот.

Циклогексанон обмежено водорозчинний (при кімнатній температурі розчиняється приблизно 7 %), легко розчиняється в органічних розчинниках, наприклад, в ацетоні, хлороформі, бензолі, діетиловому ефірі, спирті, розчиняє жири і смоли, масла, віск, полівінілхлорид (ПВХ), хімічні сполуки целюлози. Однак, циклогексанон здатний розчинити полівінілхлорид, тому є доцільність використовувати його для розчинення порошку полівінілхлориду для отримання модифікуючої добавки до складу епоксидного в'язучого в межах від 3 мас. ч. до 21 мас. ч. на 100 мас. ч. епоксидної смоли. При

цьому важливо було оцінити оптимальний вміст даного розчинника для отримання якісного розчину полівінілхлориду (рис. 2.11).

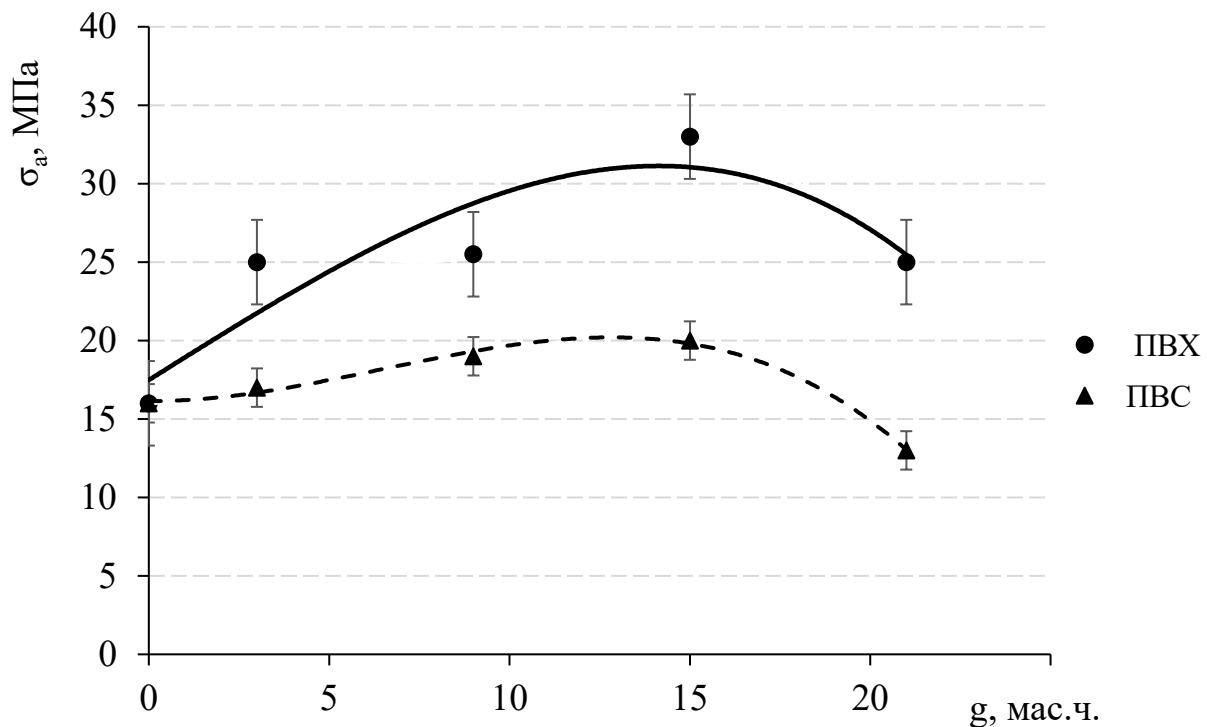


Рис. 2.11. Вплив вмісту розчинника в термопласті на адгезійну міцність епоксиполімерів

Експериментально встановлено, що це призвело до підвищення адгезійної міцності епоксиполімерів на 30% у випадку введення розчинника в кількості 3 мас. ч. За вищого вмісту 9 мас. ч. підвищення адгезійної міцності не відбувається, однак за вмісту циклогексанону 15 мас. ч. зафіксовано різке зростання даної характеристики на 36%, що пов'язано з оптимальним вмістом речовини для повного розчинення полівінілхлориду. Підвищений вміст циклогексанону (18-21 мас. ч.) призводить до зниження адгезійної міцності, оскільки відбувається його накопичення в об'ємі епоксиполімеру.

Введення до складу епоксидного в'язучого розчиненого циклогексаном полівінілового спирту не забезпечує суттєвого підвищення адгезійної міцності епоксиполімерів, що пов'язано з недостатнім розчиненням даного модифікатора, в результаті чого відбувається формування неоднорідної структури полімерної сітки [129].

Введення циклогексанону 15 мас. ч. призводить до поступового зниження границі міцності при стисканні (рис. 2.12). Вміст розчинника в кількості 21 мас. ч. знижує міцність при стисканні на 50%. Це

підтверджує думку про те, що надлишковий вміст розчинника акумулюється в об'ємі епоксиполімеру та формує пустоти або знаходиться в міжмолекулярному просторі, що полегшує переміщення макромолекул та знижує стійкість матеріалу до впливу статичних навантажень [130].

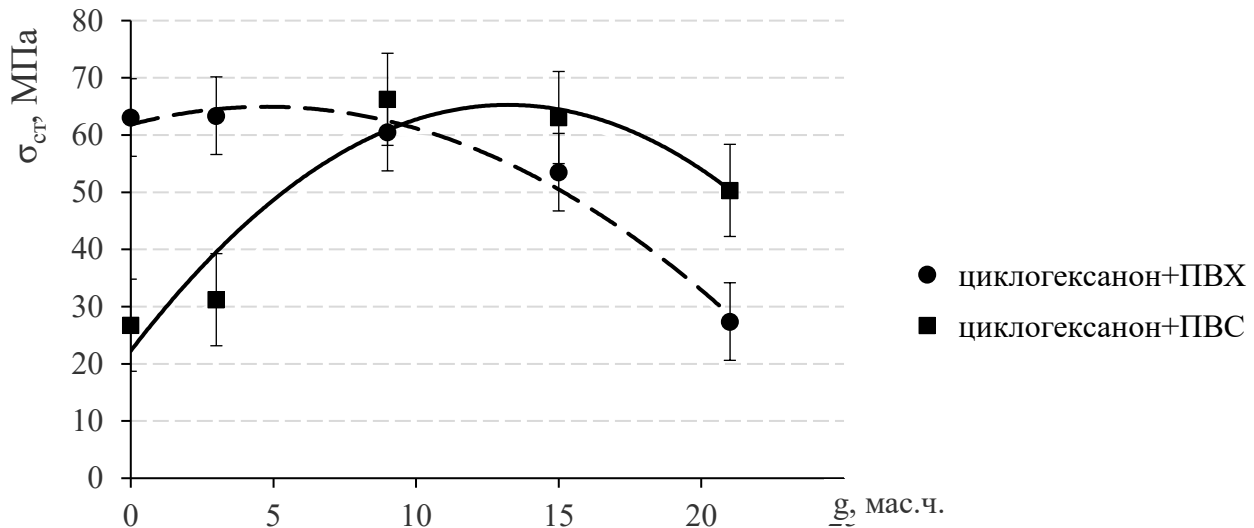


Рис. 2.12. Вплив вмісту розчинника термопласту на на границю міцності при стисненні епоксиполімерів

Введення порошку оксиду титану є доцільним, порівняно з порошком оксиду алюмінію, оскільки застосування дрібнодисперсного оксиду алюмінію призводить до зниження адгезійної міцності епоксикомпозитів у 3 рази, порівняно з ненаповненою системою.

Використання модифікуючої добавки порошку полівінілового спирту, який розчиняли циклогексаном, забезпечує незначне підвищення адгезійної міцності на 22 % епоксикомпозитів, наповнених порошком титан (IV) оксиду в кількості 2-4 мас. ч. (рис. 2.13). Більш суттєвий результат отримано в результаті використання розчину полівінілового спирту та порошку титан (IV) оксиду в кількості 6 мас. ч., оскільки відбулося незначне підвищення адгезійної міцності, що пов'язано з утворенням додаткових хімічних зв'язків між компонентами та пластифікуючою дією модифікатора. В результаті розчинення макромолекули полівінілового спирту частково змочують поверхню частинок наповнювача, однак при цьому утворення максимальної кількості хімічних зв'язків не відбувається через недостатнє розчинення модифікатора. У випадку використання

розчину полівінілхлориду зафіксовано підвищення адгезійної міцності епоксикомпозиту у 2 рази, порівняно з немодифікованою системою, що містить порошок титан (IV) оксиду в кількості 6 мас. ч. Це пов'язано з тим, що молекули полівінілхлориду забезпечують утворення більшої кількості хімічних вузлів між активними групами компонентів.

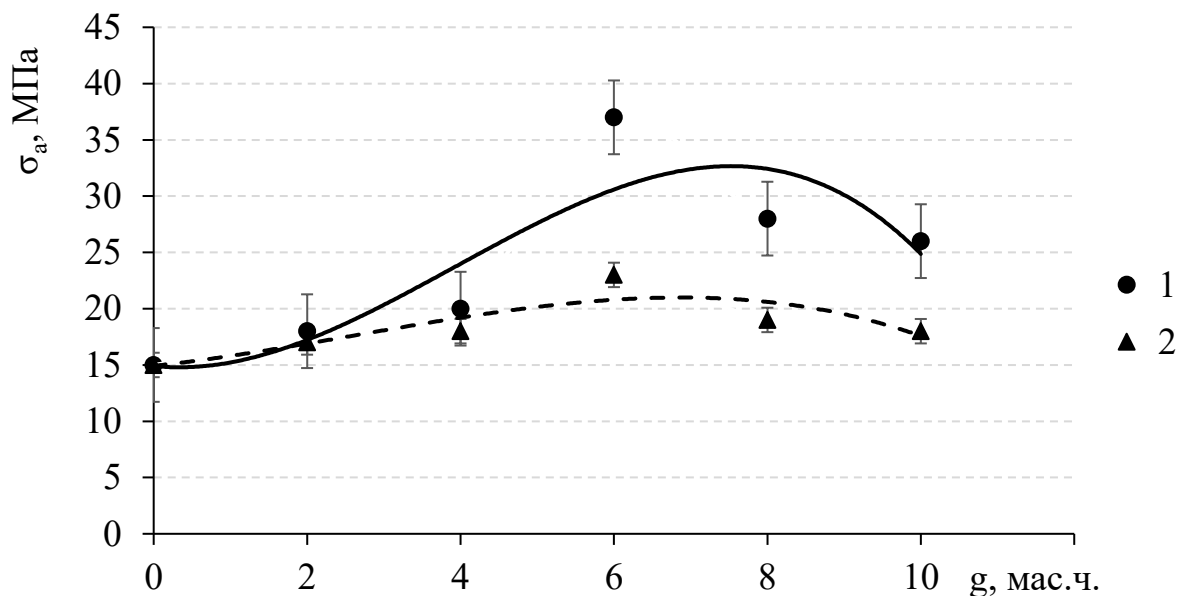


Рис. 2.13. Вплив вмісту апретованого порошку титан (IV) оксиду на адгезійну міцність епоксикомпозитів: 1 – ПВХ + TiO_2 ; 2 – ПВС + TiO_2

Плавне зростання границі міцності при стисканні зафіксовано для епоксикомпозитів з вмістом порошку титан (IV) оксиду 2 мас.ч. апретованого полівінілхлоридом (рис. 2.14), що пояснюється кращою взаємодією маромолекул полівінілхлориду з поверхнею частинок наповнювача, в результаті чого частинки утворюють міцні зв'язки з епоксиолімерною матрицею. При підвищенні вмісту полівінілхлориду відбувається зниження міцності при стисканні через надлишковий вміст добавки, яка підсилює пластифікуючий вплив. Введення порошку полівінілового спирту призводить до зниження міцності при стисканні, оскільки дана добавка неповністю розчиняється та не утворює в достатній кількості хімічних зв'язків між компонентами епоксикомпозитної системи. Зростання границі міцності при стисканні на 5-8 % відбувається за умови введення добавки в кількості 6-8 мас.ч., що пов'язано з формуванням окремої фази, яка виконує армуючу функцію.

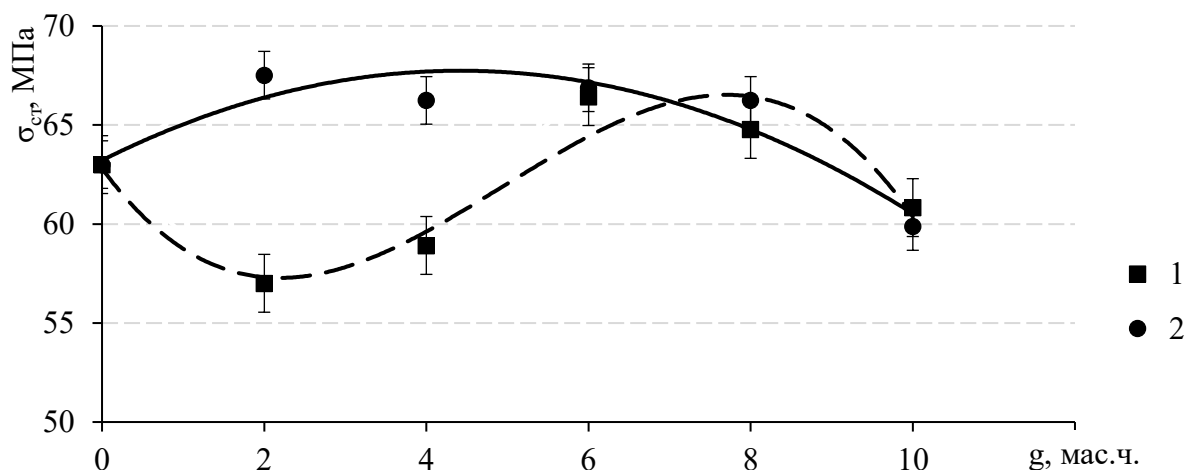


Рис. 2.14. Вплив вмісту апретованого порошку титан (IV) оксиду на границю міцності при стисненні епоксикомпозитів:
 1 – ПВС + TiO₂; 2 – ПВХ + TiO₂

2.4. Обробка наповнених епоксидних композицій у фізичних полях

Експериментально встановлено, що ультразвукова обробка композицій тривалістю 5 хв підвищує адгезійну міцність епоксикомпозитних матеріалів (рис. 2.15), наповнених порошком титан (IV) оксиду [131]. Найвищі значення адгезійної міцності 14,8 МПа отримано для епоксикомпозитного матеріалу, наповненого в кількості 8 мас. ч. порошку титан (IV) оксиду. Зростання даної характеристики пояснюється отриманням однорідної системи внаслідок інтенсивного перемішування компонентів [132], що сприяє їх рівномірному розподілу в об'ємі композиту. При цьому відбувається краще змочування частинок наповнювача внаслідок руйнування агломератів та проникнення макромолекул епоксиполімерної матриці в заглибини, пори або тріщини на поверхні частинок [133]. Також ультразвукова обробка інтенсифікує процеси дегазації в епоксидній матриці, що сприяє формуванню бездефектних виробів, особливо при отриманні високонаповнених систем з великим вмістом газових включень і високою в'язкістю композиції [134, 135]. Видаленню газових включень сприяє підвищення температури системи внаслідок її розігріву поглинутою енергією фізичного поля.

Ультразвукове випромінювання не активно впливає на ненаповнену епоксиполімерну систему, що підтверджується низькими значеннями адгезійної міцності (11,3 МПа) для епоксиполімеру. Це пов'язано з тим, що руйнування клейового шва відбувається в об'ємі епоксиполімеру. Когезійна міцність епоксиполімеру є нижчою порівняно з міцністю наповненої системи, композицію якої оброблено ультразвуком, що забезпечило кращу взаємодію між компонентами системи. Із ростом вмісту наповнювача зростає адгезійна міцність, оскільки зростає кількість включень твердої фази, яка забезпечує утворення додаткових хімічних зв'язків в об'ємі матриці.

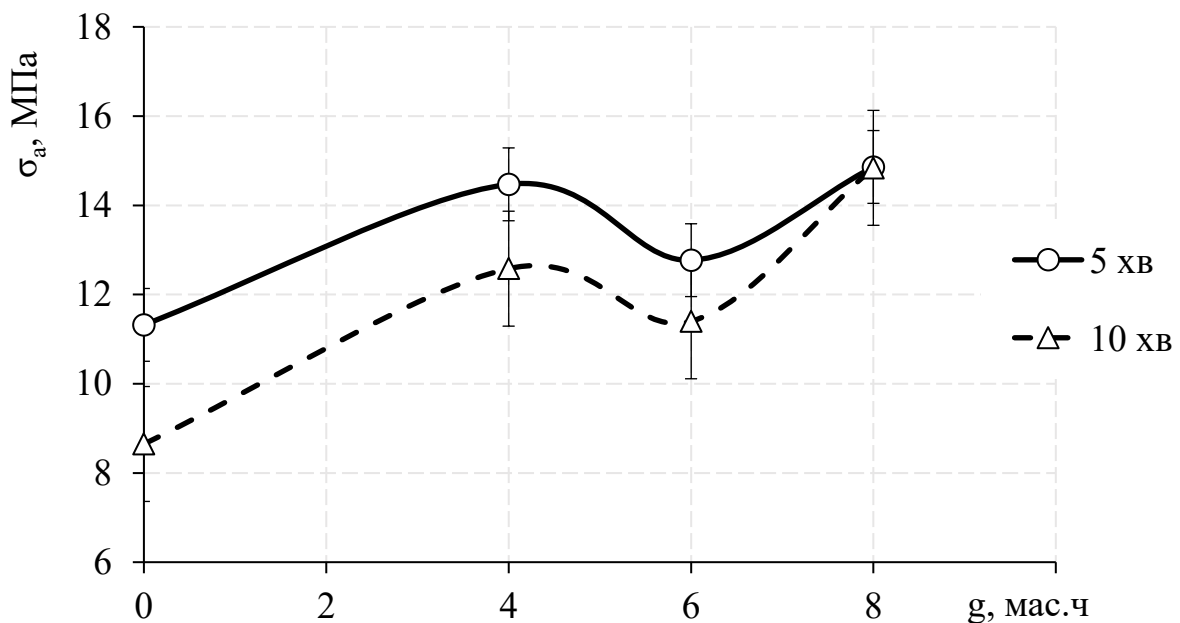


Рис. 2.15. Залежність адгезійної міцності епоксидних композитів, наповнених порошком титану (IV) оксиду, від вмісту наповнювача та тривалості ультразвукової обробки композиції

Досліджено, що збільшення тривалості обробки до 10 хв призводить до зниження адгезійної міцності епоксидних композитів на 11-15%. Це пояснюється тим, що в результаті тривалого ультразвукового впливу інтенсифікуються процеси структурування епоксидної системи, а тому зростають на 30-30% залишкові напруження ($\sigma_{зал} = 1,9$ МПа) за рахунок нерівномірного розподілу хімічних зв'язків в об'ємі полімерної матриці.

На відміну від ультразвукового випромінювання, магнітне поле змінює структуру епоксидних олігомерів, оскільки відбувається зростання на 30% адгезійної міцності епоксиполімерів, композиції яких оброблені в магнітному полі. Це свідчить про зміну ступеня

структурування за рахунок перебудови надмолекулярних утворень та утворення додаткових хімічних зв'язків між макромолекулами епоксидної смоли та твердника. Це відбувається внаслідок зближення реакційноздатних груп під дією додаткового моменту, який розвертає макромолекули і зміщує їх вздовж градієнту поля [136, 137].

Поверхні руйнування клейового шва епоксикомпозитів з невисоким вмістом порошку титан (IV) оксиду (4 мас.ч.), композиції яких оброблялись ультразвуком протягом 5 хв, містить фрагменти покриття, які рівномірно розташовані на обох частинах торцевої поверхні сталевих зразків (рис. 2.16, а). Це вказує на те, що епоксикомпозити мають високу адгезійну міцність, оскільки даний вміст забезпечує формування однорідної системи. При цьому рівень залишкових напружень є невисокий через рівномірний розподіл частинок наповнювача та відсутність концентраторів напружень на межі розділу фаз.

Поверхня руйнування клейового шва епоксикомпозитів, композиції яких оброблялись ультразвуком протягом 10 хв, на одній торцевій поверхні займає значно більшу площу епоксикомпозитного покриття, ніж на іншій (рис. 2.16, б). Це пов'язано з тим, що адгезійна міцність епоксикомпозитів є нижчою через надлишковий час обробки. Довготривала обробка ультразвуком призводить до інтенсивного структурування епоксикомпозитів, оскільки до складу композиції входить твердник, який починає утворювати хімічні зв'язки з макромолекулами епоксидної смоли. Високочастотні ультразвукові коливання призводять до нагрівання композиції та підвищення рухливості сегментів макромолекул, в результаті чого в місцях концентрації сегментів макромолекул з активними групами відбувається утворення хімічних зв'язків. Подібного роду структурування має локальний та неоднорідний характер, що призводить до підвищення рівня залишкових напружень.

У випадку обробки композиції, що містить 8 мас.ч. порошку титан (IV) оксиду, протягом 5 хв поверхня руйнування клейового шва має більш виражений адгезійний характер, оскільки на одній торцевій поверхні площа покриття є значно більшою, ніж на іншій (2.16, в). Це пов'язано з тим, що тривалість обробки 5 хв є недостатньою для отримання високого ступеня однорідності системи, оскільки дана композиція має вищий вміст високодисперсного наповнювача, який здатний до утворення агломератів. Дані скупчення частинок не здатні повністю змочуватись епоксиполімерним в'язучим, в результаті чого

не утворюються ковалентні зв'язки між окремою частинкою порошку і полімерною матрицею. Пустоти між частинками є дефектами полімеркомпозитного матеріалу і виступають джерелом утворення мікротріщин.

Тривалість обробки композиції, що містить 8 мас.ч. порошку титан (IV) оксиду, ультразвуком протягом 10 хв забезпечує більш рівномірний розподіл епоксикомпозитного покриття на двох торцевих сторонах сталевих зразків (рис. 2.16, г). Це пов'язано з тим, що більш тривала обробка ультразвуком композиції зумовлює руйнування агломератів та забезпечує більш рівномірний розподіл дискретних частинок в полімерній матриці, підвищує змочуваність частинок епоксиполімерним в'язучим, покращує взаємодію на поверхні розділу фаз та сприяє утворенню водневих зв'язків між гідроксильними групами компонентів композиції.

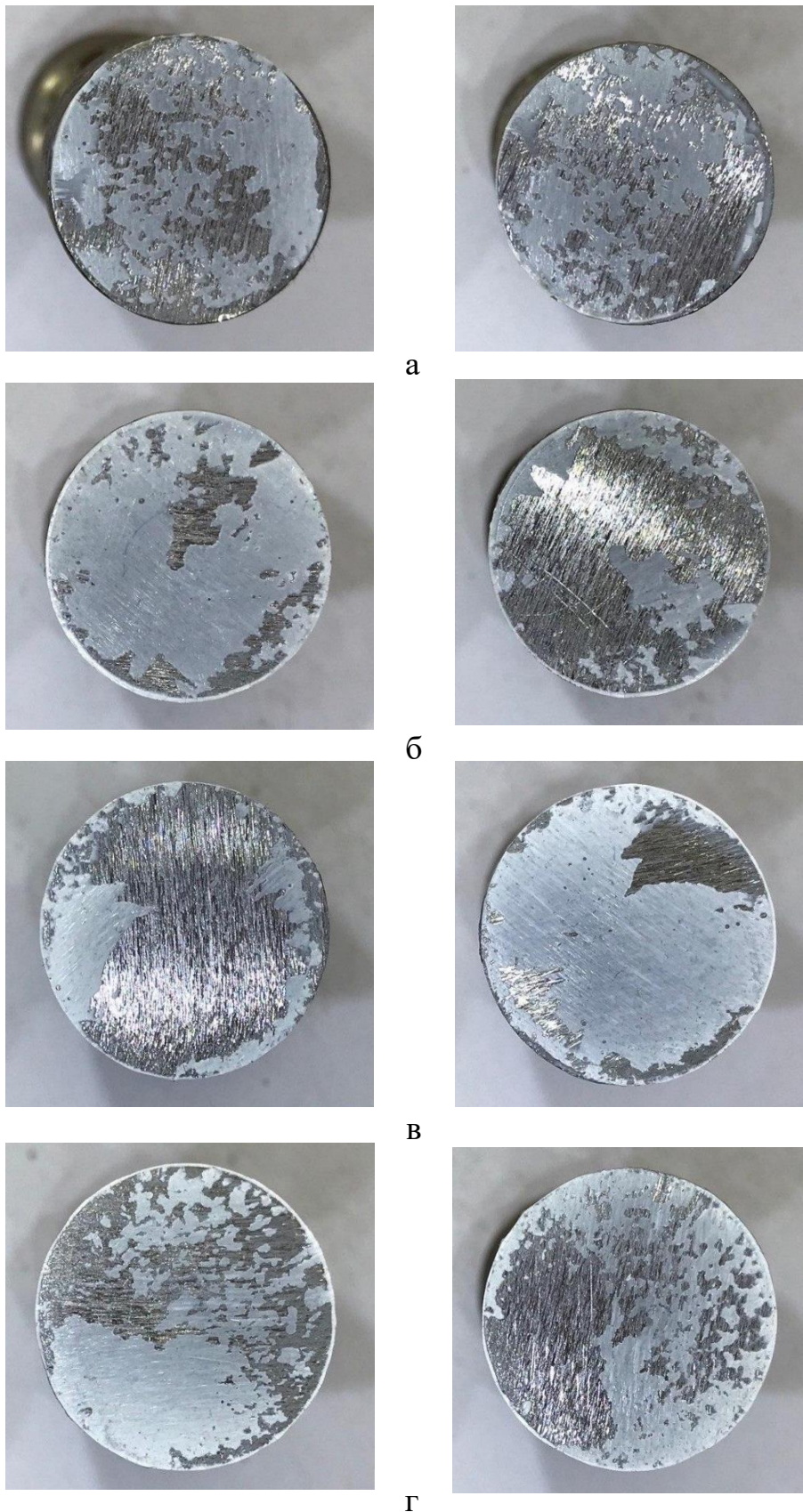


Рис. 2.16. Вигляд зруйнованої поверхні клеєвого з'єднання епоксидних композитів, наповнених порошком титан (IV) оксиду з ультразвуковою обробкою композиції: а - 5 хв, 4 мас. ч.; б - 10 хв, 4 мас. ч.; в - 5 хв, 8 мас. ч.; г - 10 хв, 8 мас.ч.

У випадку невисокого вмісту наповнювача (2-4 мас.ч.) суттєвого підвищення межі міцності епоксикомпозитів, композиції яких обробляли ультразвуком, не відбувається (рис. 2.17). Це пов'язано з недостатнім вмістом частинок, які виконують армувальну функцію. Необхідно зазначити, що обробка ультразвуком композицій протягом 10 хв призводить до незначного підвищення даної характеристики. Очевидно, що більш тривала ультразвукова обробка забезпечує руйнування агломератів та покращує взаємодію між компонентами. Міцність при стисканні епоксикомпозитів, композиції яких оброблено ультразвуком протягом 5 хв, збільшується на 14-17 % у випадку введення порошку оксиду титану в кількості 6-8 мас. ч., порівняно із ненаповненим епоксиполімером і становить 66,3 МПа та 68,5 МПа відповідно.

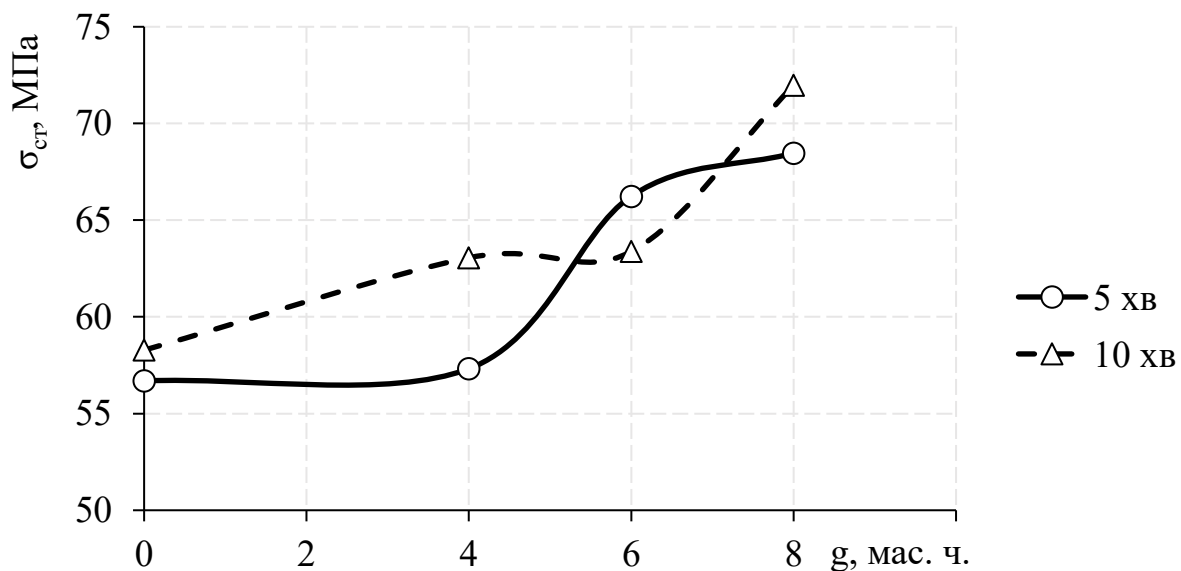


Рис. 2.17. Залежність міцності при стисненні епоксидних композитів, наповнених порошком титан (IV) оксиду, від вмісту наповнювача та тривалості ультразвукової обробки композиції

Збільшення тривалості ультразвукової обробки до 10 хв сприяє підвищенню на 7-8 % межі міцності при стисканні епоксикомпозитів з вмістом наповнювача 4-6 мас.ч. Невисокий вміст наповнювача легше розподілити в епоксиполімерній матриці, а також отримати більш однорідну структуру за рахунок впливу ультразвукових коливань. Однак невисокий вміст не забезпечує суттєвого підвищення міцності, оскільки кількість частинок є недостатньою для формування структури, яка може чинити опір навантаженням.

Порівняно з дослідженнями на адгезійну міцність більш тривала обробка композицій протягом 10 хв погіршує міцність епоксикомпозитів у випадку дії розтягуючих навантажень. Це пов'язано з тим, що епоксисистеми є більш чутливими до руйнування структури під час розтягування. При тривалій ультразвуковій обробці відбувається виникнення залишкових напружень, які призводять до появи тріщин за менших значень розтягуючого навантаження. У випадку дії стискаючих навантажень наявність напруженого стану не є критичною для виникнення тріщин в епоксикомпозиті, оскільки в даному випадку відбуває компенсація знакозмінних напружень, що забезпечує підвищення межі міцності при стисканні у випадку обробки композиції протягом 10 хв.

Найвищі значення межі міцності при стисканні (72,4 МПа) отримано для епоксикомпозитів, композиції яких обробляли ультразвуком протягом 10 хв. При цьому до складу епоксикомпозитів необхідно вводити порошок титану (IV) оксиду в кількості 8 мас.ч., що забезпечує підвищення на 20 % межі міцності при стисканні. Збільшення часу ультразвукової обробки призводить до отримання більшого числа дискретних частинок, оскільки височастотні коливання протягом оптимального часу обробки здатні відокремити частинки від сформованих агломератів та забезпечують вищу однорідність епоксисистеми. Також в процесі ультразвукової обробки відбувається видалення повітряних включень з композиції і формується менш дефектна структура, яка здатна чинити опір вищому стискаючому навантаженню.

Для епоксикомпозитів, композиції яких були оброблені ультразвуком, отримано вищі значення ударної в'язкості, порівняно із необробленими. Ударна в'язкість ненаповнених епоксикомпозитів, композиції яких оброблено ультразвуком протягом 5 хв, практично не змінюється (6,7 кДж/м²), порівняно з необробленими матеріалами (6,5 кДж/м²). При збільшенні тривалості обробки композицій до 10 хв відбувається зниження даної характеристики на 20 %.

У випадку введення порошку оксиду титану в кількості 4 мас. ч. відбувається підвищення на 22-25 % ударної в'язкості епоксикомпозитів, композиції яких оброблено протягом 5 хв ультразвуком, порівняно з ненаповненими епоксиолімерами (рис. 2.18). Максимальне значення даної характеристики складає 8,6 кДж/м², що вказує на оптимальний вміст наповнювача в епоксиолімерній матриці. Відповідно після ультразвукової обробки

відбувається руйнування агрегатів частинок наповнювача з наступним однорідним їх розподілом в епоксиполімерній матриці та формування структури епоксикомпозиту з низьким напруженим станом. При вмісті наповнювача 6 мас. ч. ударна в'язкість різко знижується 2 рази порівняно з епоксикомпозитами, що містять 4 мас. ч. порошку оксиду титану. Найнижчі значення мають епоксикомпозити з вмістом наповнювача 8 мас. ч., що вказує на надлишковий вміст наповнювача в епоксиполімерній матриці. При цьому ультразвукова обробка протягом 5 хв не забезпечує ефективного розділення агрегатів частинок наповнювача, що підвищує дефектність структури епоксикомпозиту. Результати дослідження ударної вязкості епоксикомпозитів з низьким ступенем наповнення (2-4 мас.ч.) добре корелюють із попередніми результатами досліджень адгезійної міцності та міцності при стисканні, що підтверджує позитивний вплив ультразвукової обробки за оптимальної тривалості 5 хв.

Найвищі значення ударної вязкості ($5,3 \text{ кДж/м}^2$) мають ненаповнені епоксиполімери порівняно з наповненими епоксикомпозитами, композиції яких оброблено ультразвуком протягом 10 хв. При дослідженні епоксикомпозитів, що містять наповнювач порошок титан (IV) оксиду в кількості 4-8 мас.ч. відбувається зниження ударної в'язкості, оскільки відбувається локальне структурування, що призводить до підвищення ступеня напруженого стану системи. Вміст порошку оксиду титану в кількості 6 мас.ч. забезпечує незначне підвищення ударної в'язкості за рахунок оптимізації структури, коли відбувається домінування вмісту дискретних частинок, кількість яких зросла за рахунок обробки ультразвуком, над величиною напруженого стану епоксисистеми. Підвищена тривалість ультразвукової обробки дає позитивний результат для епоксикомпозитів, які сприймають стискаючі навантаження, що призводить до руйнування агломератів частинок. Однак для епоксикомпозитів, які піддаються впливу динамічних навантажень, підвищена тривалість ультразвукової обробки

призводить до швидкого руйнування матеріалу через зростання величини залишкових напружень в системі.

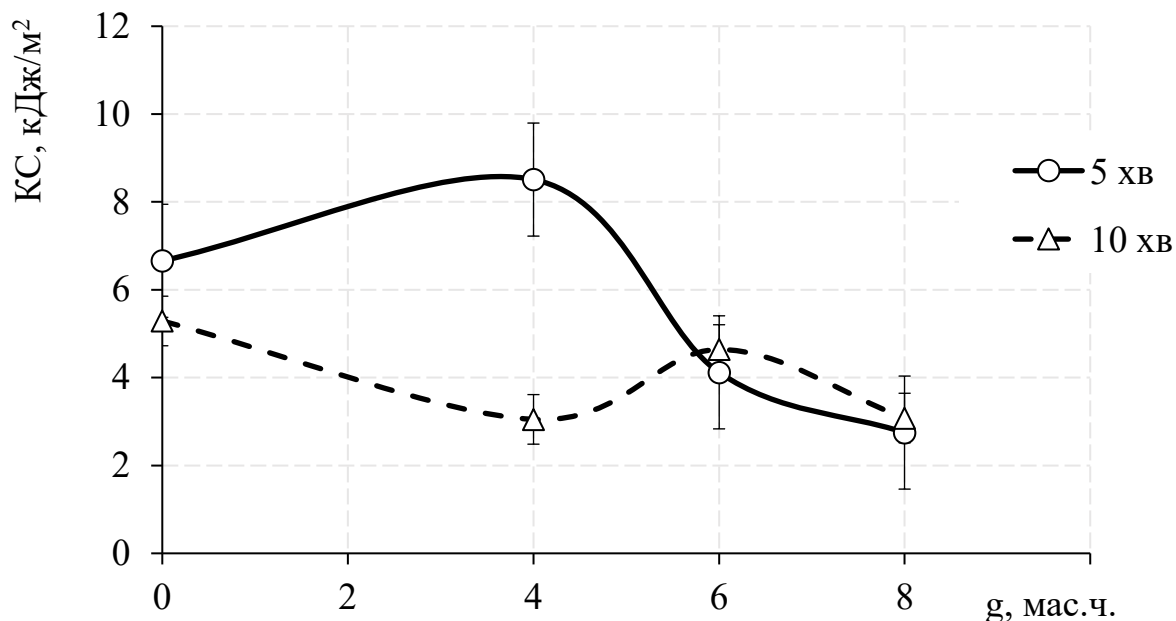


Рис. 2.18. Залежність ударної в'язкості епоксидних композитів, наповнених порошком титан (IV) оксиду, від вмісту наповнювача та тривалості ультразвукової обробки композиції

Магнітне поле змінює структуру епоксидних олігомерів, що свідчить про зміни ступеня зшивання за рахунок перебудови глобул молекул та утворення додаткових вузлів зшивання внаслідок зближення реакційноздатних груп під дією додаткового моменту, який розвертає макромолекули і зміщує їх вздовж градієнту поля [138].

Для ненаповнених епоксидних композицій та низьким вмістом порошку (до 4 мас. ч.) кращою є обробка в магнітному полі тривалістю 5 хв (рис. 3.19), при вищих ступенях наповнення вищі значення адгезійної міцності отримано для матеріалів, композиції яких оброблялись протягом 10 хв. Частинки порошку оксиду титану в даному випадку перешкоджають поширенню магнітних хвиль, що пов'язано із природою наповнювача, оскільки даний порошок не є феро- чи парамагнетиком.

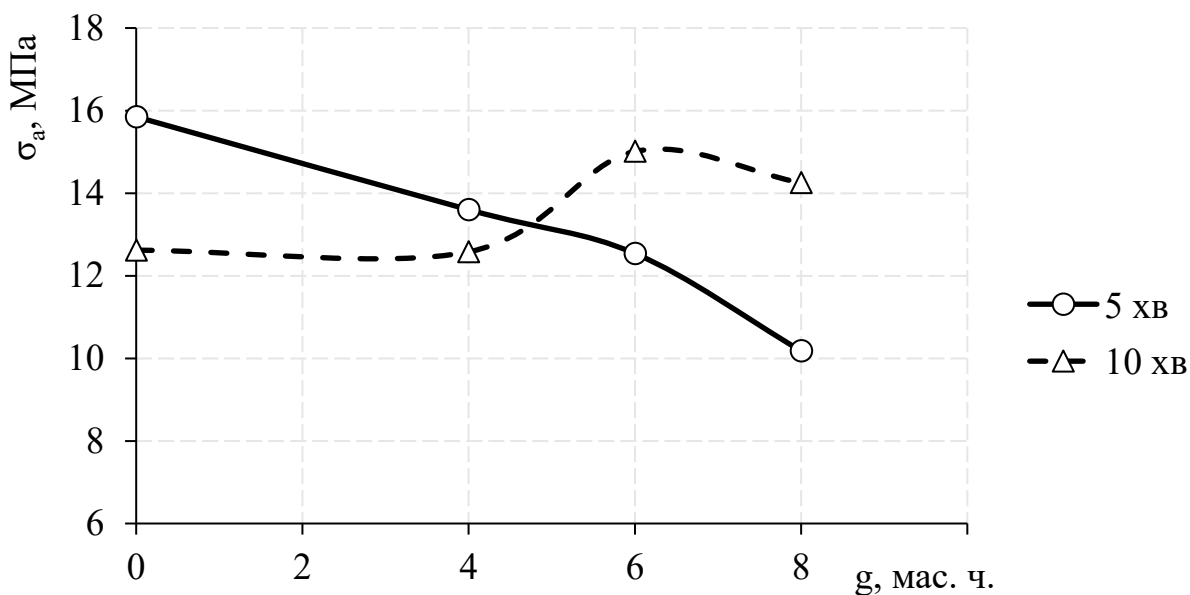


Рисунок 2.19. Залежність адгезійної міцності епоксидних композитів, наповнених порошком титан (IV) оксиду, від вмісту наповнювача та тривалості обробки композиції в магнітному полі

Для ненаповнених систем відбувається зростання адгезійної міцності після обробки композицій магнітним полем тривалістю 5 хв на 27% порівняно із епоксидними композитами, композиції яких не оброблялись, і становить 15,8 МПа. При цьому відбувається орієнтація макромолекул реактопласту навколо частинок наповнювача внаслідок електромагнітної взаємодії диполів полімеру з магнітним полем. Це забезпечує формування в композиті орієнтованих шарів в'язучого з підвищеною адгезійною міцністю [139, 140].

Встановлено, що для епоксидних композитних матеріалів, композиції яких перед формуванням оброблялись магнітним полем, переважає адгезійний характер руйнування. Загальний вигляд поверхні після руйнування подано на рис. 2.20.

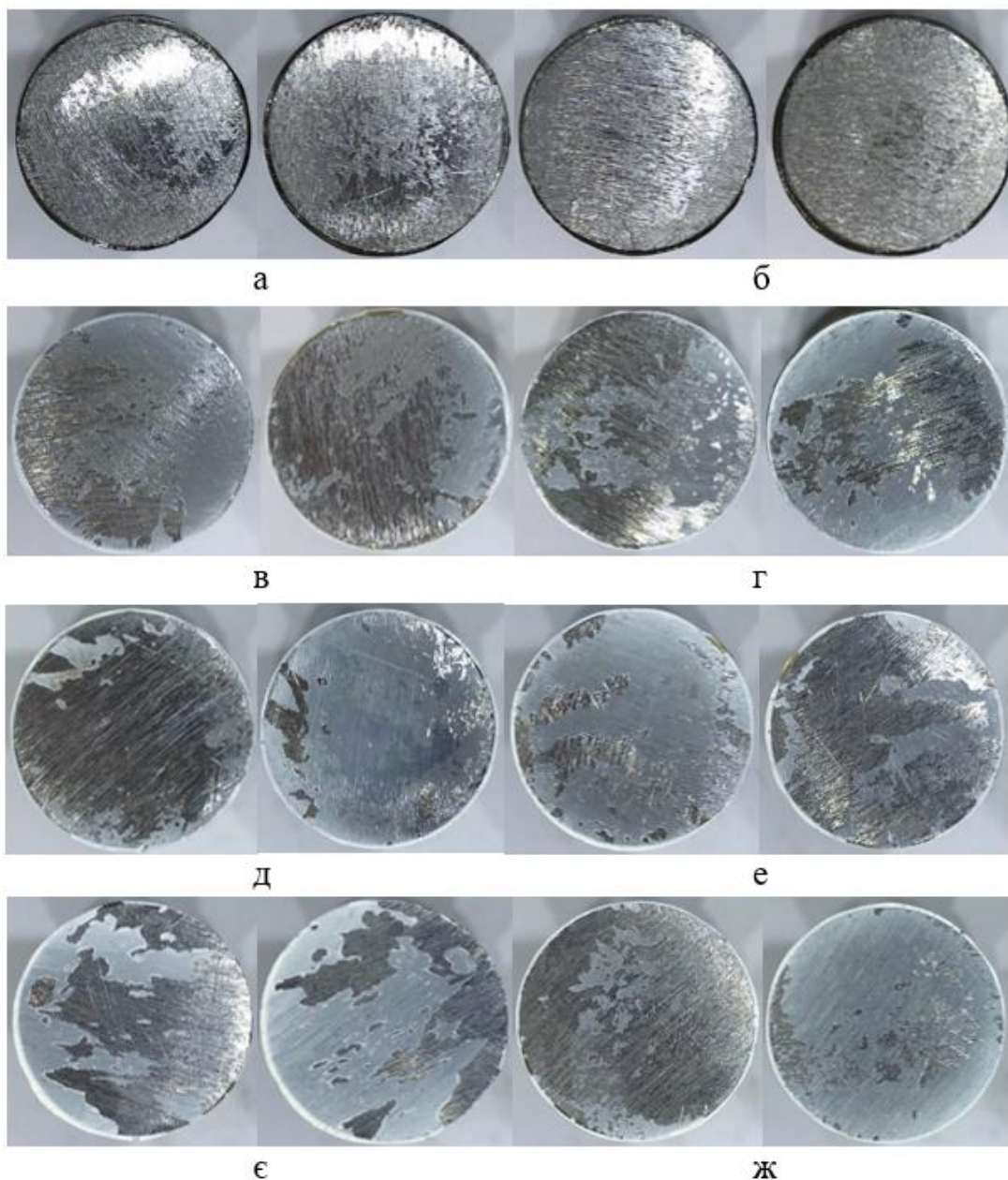


Рисунок 2.20. Вигляд зруйнованої поверхні клеєвого з'єднання епоксидних композитів, наповнених порошком титан (IV) оксиду з обробкою в магнітному полі композиції : а – 5 хв без наповнювача; б – 10 хв без наповнювача; в – 5 хв 4 мас. ч.; г – 10 хв 4 мас. ч.; д – 5 хв 6 мас. ч.; е – 10 хв 6 мас. ч.; є – 5 хв 8 мас. ч.; ж – 10 хв 8 мас. ч.

Вищі значення міцності при стисканні 75,9 МПа (рис. 3.21) отримано для епоксиолімерів, композиції яких обробляли магнітним полем тривалістю 5 хв. Ці значення є на 25 % нижчими, порівняно із епоксиолімерами, композиції яких не оброблялись. Однак додавання порошку титану (IV) оксиду в кількості 4 мас. ч. та подальше його підвищення не призводить до підвищення міцності при стисканні епоксикомпозитів.

Значення міцності при стисканні є на 10-15% нижчими, порівняно із ненаповненими епоксидними матеріалами, композиції яких обробляли ультразвуковим випромінюванням протягом 5 хв. Збільшення тривалості обробки магнітним полем також не сприяє підвищенню міцності при стисканні.

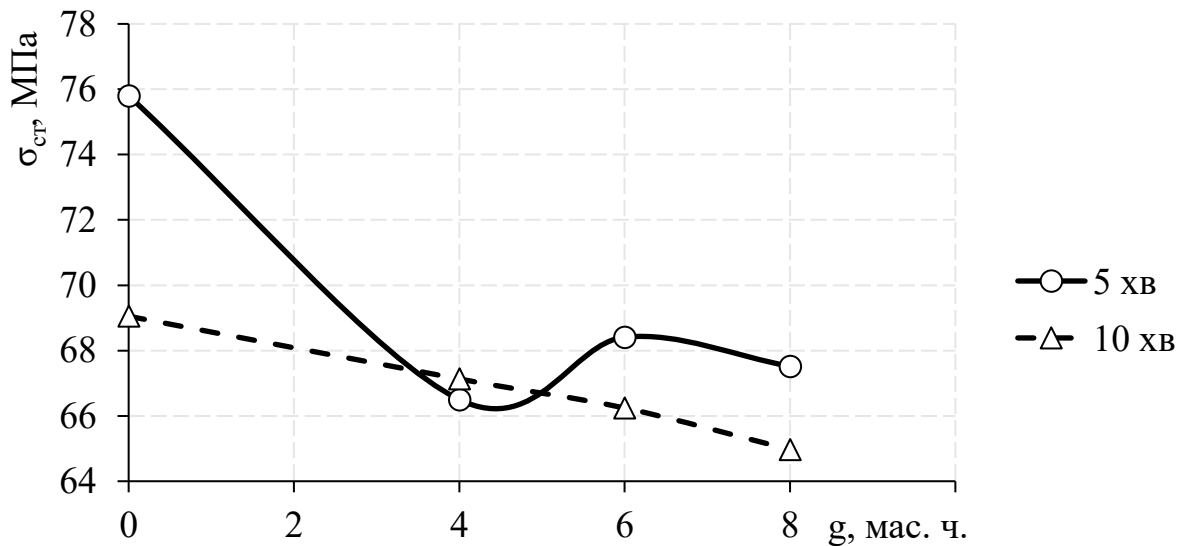


Рисунок 2.21. Залежність міцності при стисненні епоксидних композитів, наповнених порошком титан (IV) оксиду, від вмісту наповнювача та тривалості обробки композиції в магнітному полі

Обробка композицій магнітним полем також дозволила отримати композитні матеріали з вищою ударною в'язкістю (рис. 3.22), порівняно з необробленими. Однак, ці значення є нижчими порівняно з епоксикомпозитами, композиції яких оброблялись ультразвуком.

Найвищі значення ($64,9 \text{ кДж/м}^2$) отримано для епоксиполімерів, оброблених ультразвуковими хвилями протягом 10 хв. При додаванні в епоксисистему порошку оксиду титану та наступного підвищення його вмісту до 8 мас. ч. спостерігається зниження ударної в'язкості, оскільки збільшується кількість перешкод для поширення магнітних хвиль з метою переорієнтації сегментів макромолекул епоксидного олігомеру.

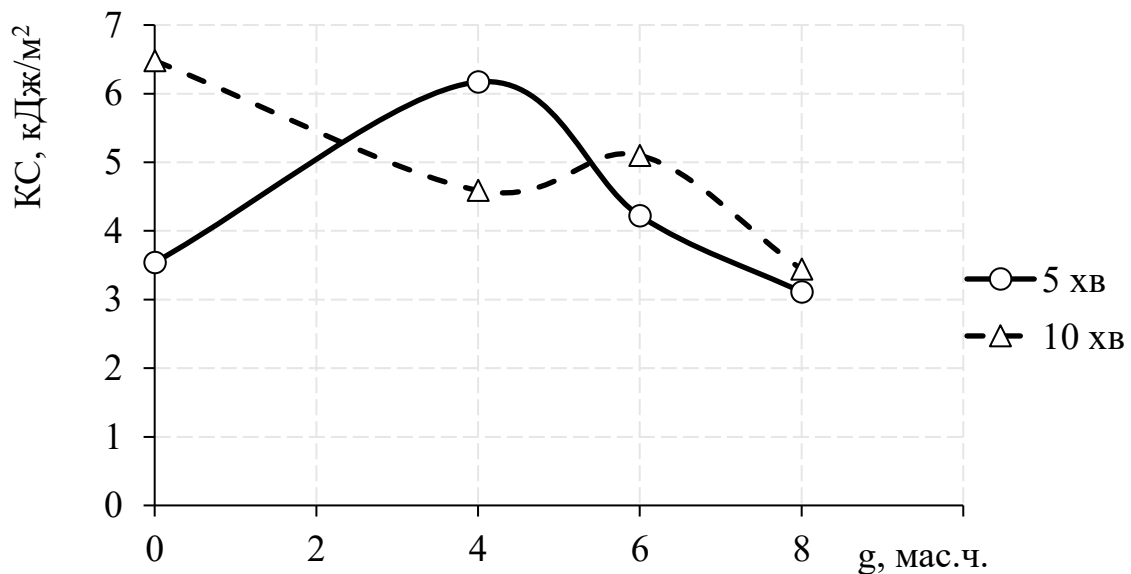


Рисунок 2.22. Залежність ударної в'язкості епоксидних композитів, наповнених порошком титан (IV) оксиду, від вмісту наповнювача та тривалості обробки композиції в магнітному полі

2.5. Висновки

Встановлено, що тонкі зразки товщиною (3-7 мм) мають високу ударну в'язкість ($3,2 \text{ кДж/м}^2$) у випадку структурування їх за більш високої температури ($60 \text{ }^\circ\text{C}$) протягом 25 хв, оскільки для активізації процесу структурування необхідно забезпечити композицію необхідною кількістю теплової енергії. Даний режим не дозволяє отримати максимально допустимі значення ударної в'язкості, що пов'язано з інтенсивним структуруванням епоксиполімерної системи. Це призводить до виникнення напруженого стану, оскільки тонкі зразки отримують за короткий проміжок часу зовні значну кількість теплової енергії.

Структурування зразків більшої товщини (20 мм) доцільно проводити за температури 50 °С протягом 25 хв, що пов'язано з оптимальною кількістю теплової енергії, яку композиція отримує зовні. За вищої температури в товстих зразках генерується додаткова тепла енергія за рахунок екзотермічної реакції утворення хімічних зв'язків. Дана енергія інтегрується із зовнішньою тепловою енергією та зумовлює інтенсивне структурування епоксиполімерів, що спричиняє формування ділянок з неоднорідною структурою.

Встановлено, що введення порошку оксиду титану до складу епоксиполімерної матриці є більш доцільним порівняно з порошком оксиду хрому, оскільки відбувається підвищення механічних характеристик на 15-30 %, що пов'язано із утворенням додаткових хімічних зв'язків між частинками порошку титан (IV) оксиду з макромолекулами епоксидної матриці.

Оптимальний вміст порошку оксиду титану в епоксиполімерній матриці складає 6 мас.ч., що забезпечує формування однорідної структури епоксикомпозитного матеріалу, яка характеризується рівномірним розподілом частинок порошку в полімерній матриці.

Для ненаповнених епоксиполімерів кращою є магнітна обробка протягом 5 хв, що забезпечує зростання адгезійної міцності на 20-22 %, порівняно з обробкою протягом 10 хв, оскільки наповнювач виступає перешкодою для поширення магнітних хвиль. У випадку наповнених епоксисистем вищі значення механічних характеристик отримано для епоксикомпозитних матеріалів, композиції яких обробляли в магнітному полі протягом 10 хв, що пояснюється більшою тривалістю упорядкування надмолекулярних утворень часом.

Ультразвукову обробку доцільно використовувати для епоксидних композицій, що містять дрібнодисперсні наповнювачі, оскільки високочастотні коливання оптимальної тривалості (5 хв) сприяють руйнуванню агломератів частинок, що характеризуються високою поверхневою енергією. В ненаповнених епоксиполімерах під впливом ультразвуку відбувається коливання сегментів макромолекул епоксидної смоли та твердника, що інтенсифікує процес утворення хімічних зв'язків.

Збільшення тривалості впливу ультразвуку до 10 хв є ефективним у випадку обробки композиції з вмістом наповнювача 6-8 мас.ч., оскільки тривала обробка забезпечує руйнування агломератів та сприяє рівномірному розподілу частинок наповнювача в об'ємі

полімерної матриці. Ультразвукова обробка знижує ступінь дефектності структури епоксикомпозитів за рахунок видалення повітряних включень, які потрапили під час механічного змішування компонентів композиції.

3. ВПЛИВ СКЛАДУ НА ХАРАКТЕР СТРУКТУРУВАННЯ ЕПОКСИКОМПОЗИТІВ

3.1. Оптимізація складу методом багатofакторного планування експерименту

З метою визначення одночасного впливу заданих факторів на формування багатокомпонентної системи доцільним є використання методів математичного моделювання. Даний метод дозволяє отримати математичну модель на основі експериментальних результатів за мінімальною та достатньо кількістю варіантів співвідношення компонентів між собою [141].

Факторами, які визначають властивості наповнених систем, вибрано вміст наповнювачів (мас. ч.),

де X_1 – вміст порошку полівінілхлориду;

X_2 – вміст розчинника (циклогексанон);

X_3 – вміст високодисперсного порошку титан (IV) оксиду;

X_4 – вміст твердника (поліетиленполіамін).

Мінімальне число дослідів, необхідне і достатнє для побудови моделі у вигляді лінійного рівняння регресії, визначено за формулою (2.5) і становить $N=16$.

Аналіз експериментальних результатів (рис. 3.5, 3.8-3.14) показав, що областю визначення основного рівня факторів є оптимальний вміст порошку полівінілхлориду, циклогексанону, високодисперсного порошку титан (IV) оксиду та поліетиленполіаміну в межах, який забезпечує максимальні значення адгезійної міцності епоксикомпозитів. За основний рівень прийнято значення факторів, що знаходяться в центрі вибраної області. Значення факторів на нижньому, основному і верхньому рівнях, а також інтервали варіювання приведені у табл. 4.1.

Таблиця 4.1

Рівні факторів і інтервали варіювання

Фактори	Рівні факторів			Інтервал варіювання
	-1	0	+1	
X_1	3,5	4	4,5	0,5
X_2	10	12	14	2,0

X ₃	8	9	10	1,0
X ₄	10,5	11	11,5	0,5

За параметр оптимізації (у) вибрано адгезійну міцність (σ_a , МПа), оскільки даний параметр є основним при розробці захисного епоксикомпозитного покриття.

Сукупність умов проведення кожного дослідження визначено згідно правил варіювання і приведена разом з результатами експерименту в табл. 3.2. З метою отримання надійних експериментальних результатів параметр оптимізації визначали за 2-ма паралельними випробуваннями. Кожний експеримент з паралельних випробувань передбачав використання трьох зразків. Отримані дані експериментів обробляли з використанням програми Microsoft Excel. Формули, необхідні для розрахунку параметрів оптимізації експерименту, приведені у другому розділі.

Оцінку величини відхилень значень паралельних дослідів від їх середнього арифметичного значення проводили при розрахунку міжрядної дисперсії для кожного дослідження за формулою (2.9).

Таблиця 3.2

Матриця планування і результати експерименту

№	X ₁		X ₂		X ₃		X ₄		y ₁	y ₂	\bar{y}
	Код	Мас. ч.	Код	Мас. ч.	Код	Мас. ч.	Код	Мас. ч.			
1	+	4,5	+	14	+	10	+	11,5	17,2	18,1	17,65
2	-	3,5	+	14	+	10	+	11,5	24,2	24,8	24,5
3	+	4,5	-	10	+	10	+	11,5	9,5	8,4	8,95
4	-	3,5	-	10	+	10	+	11,5	19,1	19,7	19,4
5	+	4,5	+	14	-	8	+	11,5	22,3	21,8	22,05
6	-	3,5	+	14	-	8	+	11,5	27,7	26,5	27,1
7	+	4,5	-	10	-	8	+	11,5	20,7	21,3	21,0

8	-	3,5	-	10	-	8	+	11,5	23,2	22,5	22,85
9	+	4,5	+	14	+	10	-	10,5	7,6	8,3	7,95
10	-	3,5	+	14	+	10	-	10,5	16,3	16,7	16,5
11	+	4,5	-	10	+	10	-	10,5	5,6	6,4	6,0
12	-	3,5	-	10	+	10	-	10,5	8,2	8,9	8,55
13	+	4,5	+	14	-	8	-	10,5	20,2	19,2	19,7
14	-	3,5	+	14	-	8	-	10,5	24,5	25,1	24,8
15	+	4,5	-	10	-	8	-	10,5	16,7	16,1	16,4
16	-	3,5	-	10	-	8	-	10,5	27,4	28,8	28,1

Перевірку однорідності здійснювали за допомогою критерію Кохрена. Оскільки розрахункове значення даного критерію ($G_p=0,18$) не перевищує табличне значення ($G_T=0,47$), тому гіпотеза однорідності дисперсій підтвердилась, що дозволило проводити подальші розрахунки.

Дисперсію відтворюваності визначали за формулою (2.12). При цьому розраховане значення S_y^2 становить 0,67.

Перевірку значимості коефіцієнтів регресії здійснювали за допомогою критерію Стюдента (t). Розрахункові значення критерію t вказані у табл. 3.3.

Таблиця 3.3

Результати розрахунку коефіцієнтів

b_i	b_1	b_2	b_3	b_4	b_{12}	b_{13}	b_{14}	b_{23}	b_{24}	b_{34}
t_p	12,1	6,71	16,78	8,22	0,23	1,09	0,86	4,26	2,13	6,37
t_T	2,14									

В результаті розрахунку коефіцієнтів лінійної і парної взаємодії отримано наступне рівняння:

$$y = 18,22 - 3,26X_1 + 1,81X_2 - 4,53X_3 + 2,22X_4 + 0,06X_1X_2 - 0,29X_1X_3 + 0,23X_1X_4 + 1,15X_2X_3 + 0,58X_2X_4 + 1,72X_3X_4 \quad (4.1)$$

Згідно умови $t_p > t_r$ значими є коефіцієнти:

$$b_1 = -3,26; \quad b_2 = 1,81; \quad b_3 = -4,53; \quad b_4 = 2,22; \quad b_{23} = 1,15; \quad b_{34} = 1,72.$$

Після відсіювання не значимих коефіцієнтів отримано наступну математичну модель:

$$y = 18,22 - 3,26X_1 + 1,81X_2 - 4,53X_3 + 2,22X_4 + 1,15X_2X_3 + 1,72X_3X_4 \quad (4.2)$$

Гіпотезу адекватності рівняння (4.2) перевірено за критерієм Фішера. Розрахунок дисперсії адекватності моделі здійснювали за формулою (2.19), а результати обчислень представлені у табл. 3.4.

Таблиця 4.4

Розрахунок дисперсії адекватності

№	\bar{y}_γ	\hat{y}_γ	$\bar{y}_\gamma - \hat{y}_\gamma$	$(\bar{y}_\gamma - \hat{y}_\gamma)^2$
1	17,65	17,32	0,33	0,1089
2	24,5	23,82	0,68	0,4624
3	8,95	11,42	-2,47	6,1009
4	19,4	17,92	1,48	2,1904
5	22,05	20,58	1,47	2,1609
6	27,1	27,08	0,02	0,0004
7	21,0	19,28	1,72	2,9584
8	22,85	25,78	-2,93	8,5849
9	7,95	9,48	-1,53	2,3409
10	16,5	15,98	0,52	0,2704
11	6,0	3,58	2,42	5,8564
12	8,55	10,08	-1,53	2,3409
13	19,7	19,62	0,08	0,0064
14	24,8	26,12	-1,32	1,7424
15	16,4	18,32	-1,92	3,6864
16	28,1	24,82	3,28	10,7584
$\sum_{\gamma=1}^N (\bar{y}_\gamma - \hat{y}_\gamma)^2 = 49,57$				

Розрахункове значення критерію Фішера визначено за формулою (2.20) і складає $F_p = 2,31$. Оскільки розрахункове значення не перевищує табличне ($F_r = 2,4$), тому можна вважати рівняння (3.2) адекватним і

користуватися ним для знаходження оптимального значення параметра.

Результати подальшого застосування методики крутого сходження за градієнтом по поверхні відклику представлені у таблиці 3.5.

При цьому, використовуючи математичну модель для розрахунку співвідношення компонентів системи, встановлено, що мінімальне значення параметра оптимізації отримано в реалізованому досліді №5. Оскільки подальший спуск призводить до зниження адгезійної міцності, тому отриманий результат ($\sigma_a=30,22$ МПа) вважали таким, що відповідає поставленій задачі (рис. 3.1).

Таблиця 4.5

Результати крутого сходження за градієнтом

	Кодовані значення факторів				Значення параметра, I_g
	(X ₁)	(X ₂)	(X ₂)	(X ₂)	
Основний рівень	4,0	12,0	9,0	11,0	
b _γ	-3,2	1,7	-4,25	2,2	
I _γ	0,5	2,0	1,0	0,5	
b _γ х I _γ	-1,6	3,4	-4,25	1,1	
Δ _γ	-0,23	0,48	-0,6	0,1553	
Округлення	-0,2	0,5	-0,6	0,2	
Умовний дослід №1	3,8	12,5	8,4	11,2	22,9447
– // – №2	3,6	13,0	7,8	11,4	26,5188
– // – №3	3,4	13,5	7,2	11,6	28,9223
– // – №4	3,2	14,0	6,6	11,8	30,1552
– // – №5	3,0	14,5	6,0	12	30,2175
– // – №6	2,8	15,0	5,4	12,2	29,1092
– // – №7	2,6	15,5	4,8	12,4	26,8303
– // – №8	2,4	16,0	4,2	12,6	23,3808

Згідно аналізу зони оптимуму оптимальний вміст компонентів є наступний: полівінілхлорид – 3 мас. ч., циклогексанон – 15 мас. ч., порошок титан (IV) оксид – 6 мас. ч., поліетиленполіамін – 12 мас. ч. на 100 мас. ч. епоксидної смоли, що забезпечує отримання високих значень адгезійної міцності.

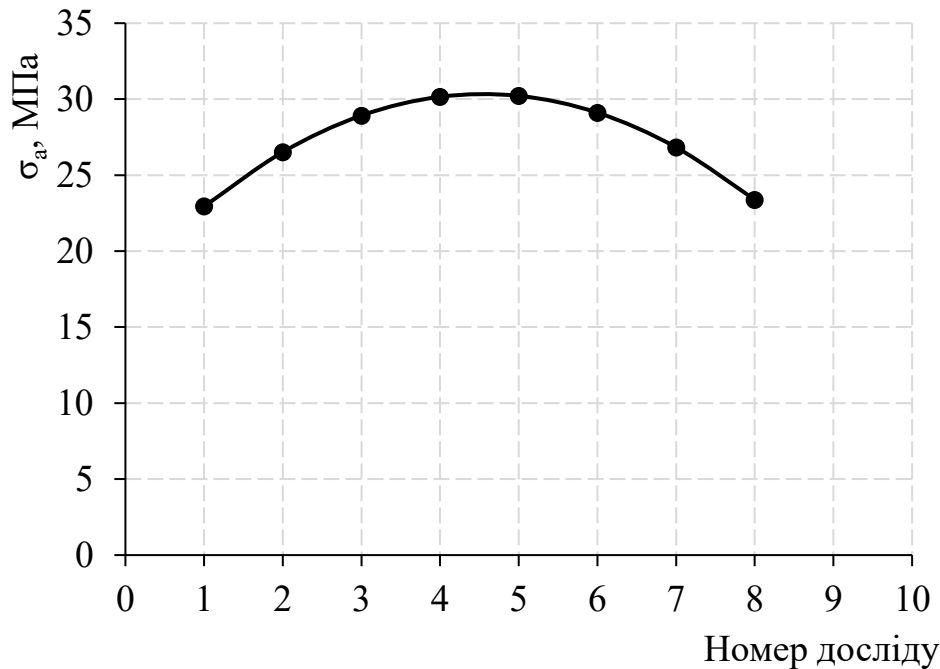


Рис. 3.1. Зона оптимуму за результатами крутого сходження за градієнтом

4.2. Вплив технології приготування композицій на процеси структурування епоксикомпозитних систем

Кількісний та якісний аналіз (наявність активних груп та сегментів в структурі) епоксикомпозитних матеріалів проведено за допомогою ІЧ-спектроскопії. Більшість ІЧ-смуг поглинання полімерів відповідає певним коливанням атомів в полімерному ланцюзі. Смуги однакових видів коливань атомної групи різних речовин розташовуються в певному діапазоні ІЧ-спектру. Положення максимумів поглинань на ІЧ-спектрах характеризує природу речовини. Число смуг поглинання, їх ширина, форма, інтенсивність визначаються структурою та хімічним складом речовини. З метою дослідження відносного вмісту певних функціональних груп в полімерах використовують метод “внутрішнього стандарту”, тобто відношення інтенсивностей поглинання двох смуг, виражене в значеннях оптичної густини (D) та значення півширини смуги

поглинання (ν , см^{-1}) [142-147].

Проаналізувавши ІЧ-спектри поглинання досліджуваних епоксиполімерних та епоксикомпозитних матеріалів (табл. 4.6), виявлено наявність в них деформаційних та валентних коливань певних груп атомів. В інтервалі частот 400-1500 см^{-1} характеризується наявністю деформаційних коливань -N-H- , -O-H- , -C-H- та валентних коливань -C-C- , -C-O- , -C-N- груп. Групові коливання з'єднань з подвійними зв'язками (C=C , C=O , C=N) присутні в інтервалі частот 1500-1800 см^{-1} . Ці коливання не є чисто валентними, оскільки в них велику участь приймають прилеглі кути і зв'язки. Інтервал частот 2000-2300 см^{-1} відповідає області існування потрійних зв'язків ($\text{C}\equiv\text{C}$, $\text{C}\equiv\text{N}$). В області високих частот 2700-4000 см^{-1} смуги поглинання відповідають валентним коливанням груп, що містять легкий атом водню (C-H , N-H , O-H).

Таблиця 4.6

Склад та технологія формування зразків

№ складу зразка	Склад та технологія формування
1	ЕД-20 + ПЕПА
2	(ЕД-20 + ПЕПА) + TiO_2
3	(ЕД-20 + ПЕПА) + (ПВХ + Ц) 1 год
4	(ЕД-20 + ПЕПА) + (ПВХ + Ц) 1 год + TiO_2
5	(ЕД-20 + ПЕПА) + ((ПВХ + Ц) 1 год + TiO_2) з апретуванням наповнювача протягом 10 хв

Для епоксиполімерного зразка складу № 1, що містить епоксидний олігомер і твердник поліетиленполіамін, в області деформаційних коливань (рис. 3.2) виявлено наступні смуги поглинання з оптичною густиною $D = 0,39$ і площею піка $S = 13,79\%$ за частоти $\nu = 561,29 \text{ см}^{-1}$, оптичною густиною $D = 0,31$ і площею піка $S = 44,81\%$ за частоти $\nu = 827,46 \text{ см}^{-1}$, оптичною густиною $D = 0,32$ і площею піка $S = 25,96\%$ за частоти $\nu = 1035,77 \text{ см}^{-1}$, оптичною густиною $D = 0,31$ і площею піка $S = 19,74\%$ за частоти $\nu = 1182,36 \text{ см}^{-1}$, оптичною густиною $D = 0,30$ і площею піка $S = 16,83\%$ за частоти $\nu = 1247,94 \text{ см}^{-1}$, оптичною густиною $D = 0,28$ і площею піка $S = 10,30\%$ за частоти $\nu = 1454,33 \text{ см}^{-1}$.

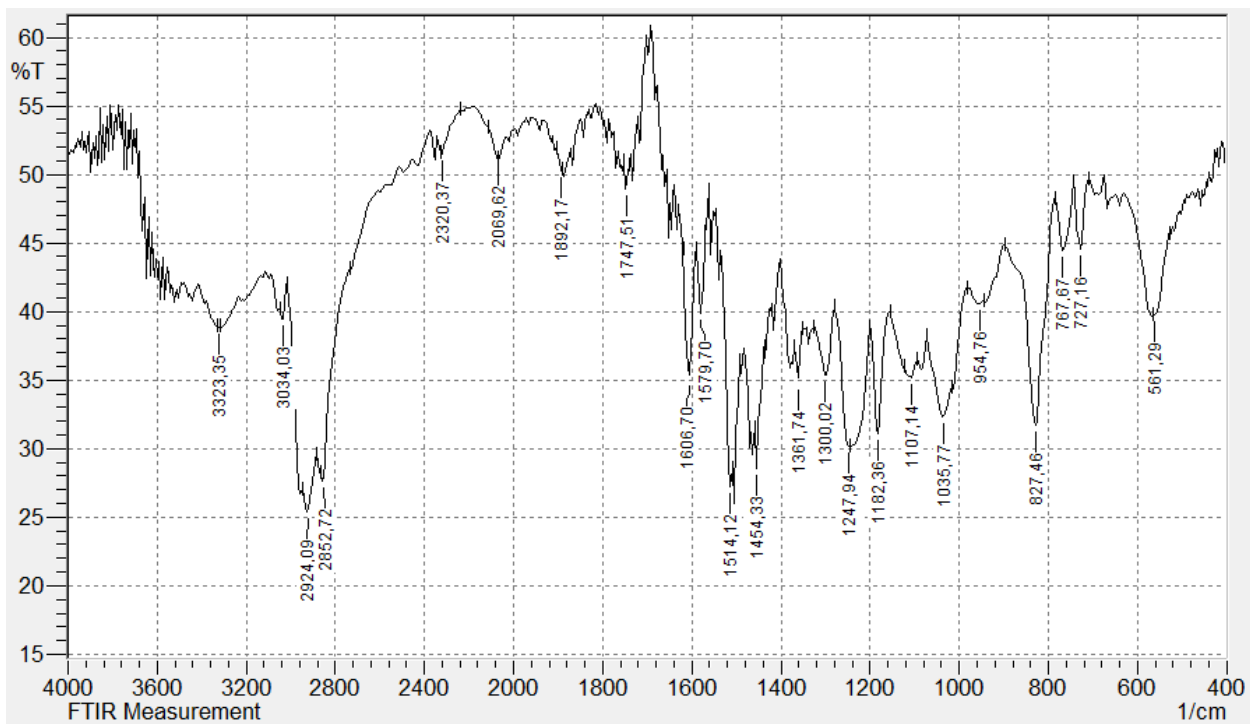


Рис. 3.2. Спектрограма епоксиполімеру складу № 1

В області валентних коливань присутні смуги поглинання, що відповідають подвійним зв'язкам (оптичною густиною $D = 0,27$ і площею піка $S = 10,32\%$ за частоти $\nu = 1514,12\text{ см}^{-1}$, оптичною густиною $D = 0,35$ і площею піка $S = 11,77\%$ за частоти $\nu = 1606,70\text{ см}^{-1}$, оптичною густиною $D = 0,48$ і площею піка $S = 3,49\%$ за частоти $\nu = 1747,51\text{ см}^{-1}$) та потрійним зв'язкам (оптичною густиною $D = 0,51$ і площею піка $S = 11,96\%$ за частоти $\nu = 2069,62\text{ см}^{-1}$, оптичною густиною $D = 0,51$ і площею піка $S = 24,21\%$ за частоти $\nu = 2320,37\text{ см}^{-1}$). Область потрійних зв'язків характеризується підвищеною оптичною густиною та низькими площами піків, що вказує на наявність непрореагованих функціональних груп. Наявність смуг поглинання в даних областях пов'язано із коливаннями, в яких спостерігається розтягування відповідних зв'язків. Існування подвійних зв'язків, які є стійкішими, вказує на більш повне зшивання епоксикомпозитного матеріалу.

В області високих частот виявлено коливання з оптичною густиною $D = 0,25$ і площею піка $S = 36,24\%$ за частоти $\nu = 2924,09\text{ см}^{-1}$, що вказує на наявність валентних коливань $-\text{C}-\text{H}-$ і метиленових $-\text{C}-\text{H}_2-$. Поглинання за частоти $\nu = 3323,35\text{ см}^{-1}$ з оптичною густиною $D = 0,38$ і площею піка $S = 4,75\%$ свідчить про валентні коливання $-\text{O}-\text{H}-$, $-\text{N}-\text{H}-$, $-\text{C}-\text{H}-$ груп.

Вміст гель-фракції немодифікованих епоксиполімерів після

термічної обробки є найнижчим та складає 91,7 %, що вказує на формування системи з недостатньою кількістю поперечних зшивок.

Для епоксикомпозитного матеріалу, наповненого порошком TiO_2 , (склад № 2) в області невисоких частот виявлено наступні смуги поглинання з оптичною густиною $D = 0,30$ і площею піка $S = 23,79$ % за частоти $\nu = 567,07 \text{ см}^{-1}$, оптичною густиною $D = 0,26$ і площею піка $S = 50,31$ % за частоти $\nu = 829,39 \text{ см}^{-1}$, оптичною густиною $D = 0,26$ і площею піка $S = 30,09$ % за частоти $\nu = 1037,70 \text{ см}^{-1}$, оптичною густиною $D = 0,25$ і площею піка $S = 22,89$ % за частоти $\nu = 1182,36 \text{ см}^{-1}$ (ідентичної частоти до смуги епоксиполімеру), оптичною густиною $D = 0,24$ і площею піка $S = 44,09$ % за частоти $\nu = 1246,02 \text{ см}^{-1}$, оптичною густиною $D = 0,24$ і площею піка $S = 12,68$ % за частоти $\nu = 1456,26 \text{ см}^{-1}$ (рис. 3.3). Дані смуги поглинання є ідентичними до смуг епоксиполімерного зразка складу № 1, дещо зміщеними за частотою в бік вищих значень. Смуги поглинання епоксикомпозитного зразка складу № 2 характеризуються меншою оптичною густиною і більшою площею піка порівняно зі смугами епоксиполімеру (зразок № 1). Це вказує на утворення вищої кількості вузлів зшивання полімерного матеріалу $-\text{N}-\text{H}-$, $-\text{O}-\text{H}-$, $-\text{C}-\text{H}-$ та валентних коливань $-\text{C}-\text{C}-$, $-\text{C}-\text{O}-$, $-\text{C}-\text{N}-$ групами, що досягається введенням дрібнодисперсного наповнювача у вигляді порошку TiO_2 активного типу.

Область подвійних зв'язків характеризується зміщеними в бік менших хвильових чисел смугами поглинання з оптичною густиною $D = 0,20$ і площею піка $S = 25,37$ % за частоти $\nu = 1506,41 \text{ см}^{-1}$ і густиною $D = 0,45$ і площею піка $S = 1,31$ % за частоти $\nu = 1743,65 \text{ см}^{-1}$. Наявна смуга поглинання за ідентичної частоти ($\nu = 1606,70 \text{ см}^{-1}$) зі зразком № 1, однак із нижчими оптичною густиною $D = 0,29$ і площею піка $S = 18,66$ %.

В області потрійних зв'язків виявлено дві смуги поглинання з оптичною густиною $D = 0,46$ і площею піка $S = 45,71$ % за частоти $\nu = 2065,76 \text{ см}^{-1}$ і густиною $D = 0,44$ і площею піка $S = 12,92$ % за частоти $\nu = 2362,80 \text{ см}^{-1}$.

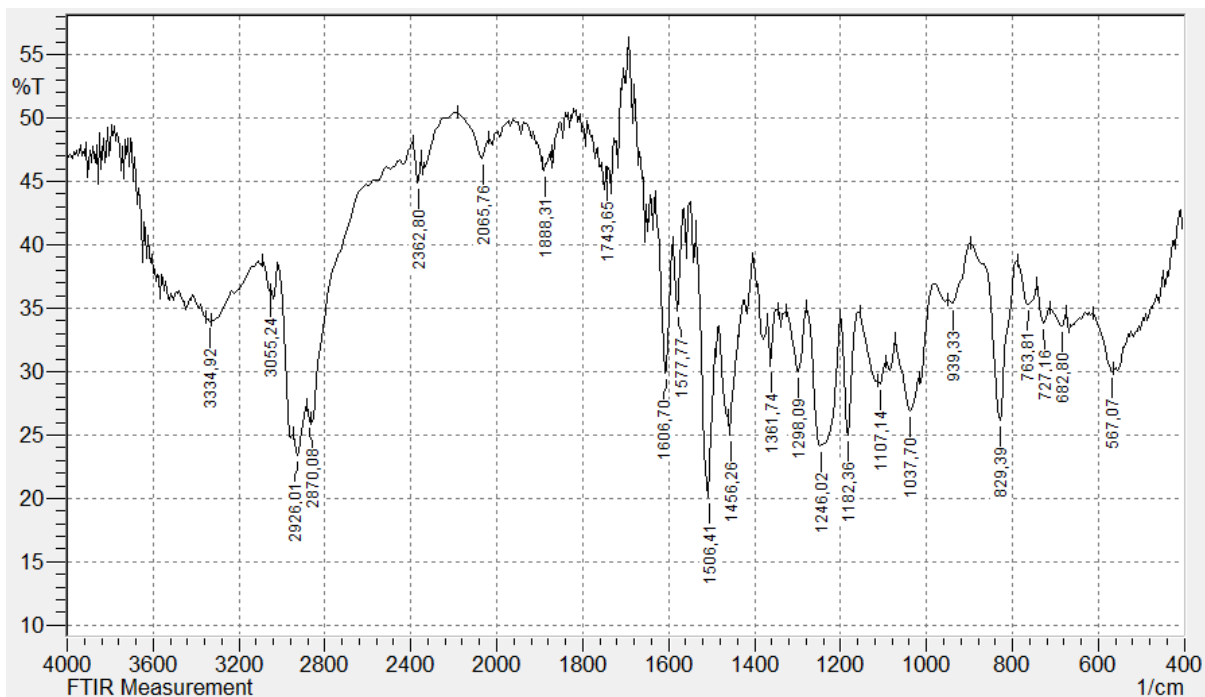


Рис. 3.3. Спектрограма епоксикомпозиту складу № 2

Область високих частот характеризується також зміщеними смугами з оптичною густиною $D = 0,23$ і площею піка $S = 39,41\%$ за частоти $\nu = 2926,01\text{ см}^{-1}$ і густиною $D = 0,33$ і площею піка $S = 10,81\%$ за частоти $\nu = 3334,92\text{ см}^{-1}$. Це вказує на вищий ступінь структурування епоксикомпозитного матеріалу ($G=93,2\%$) складу № 2 порівняно з ненаповненим епоксиполімером (склад № 1).

Для епоксиполімерного матеріалу складу № 3 в області невисоких частот виявлено наступні смуги поглинання ідентичних частот $\nu = 561,29\text{ см}^{-1}$ ($D = 0,34$; $S = 15,02\%$), $\nu = 1247,94\text{ см}^{-1}$ ($D = 0,22$; $S = 46,61\%$), $\nu = 1454,33\text{ см}^{-1}$ ($D = 0,25$; $S = 11,40\%$) (рис. 3.4) зі смугами епоксиполімерного зразка складу № 1. Також присутні смуги поглинання ідентичної частоти $\nu = 1037,70\text{ см}^{-1}$ ($D = 0,24$; $S = 31,54\%$) із епоксикомпозитним матеріалом складу № 2. Виявлено смугу поглинання однакової частоти $\nu = 1182,36\text{ см}^{-1}$ ($D = 0,23$; $S = 23,75\%$).

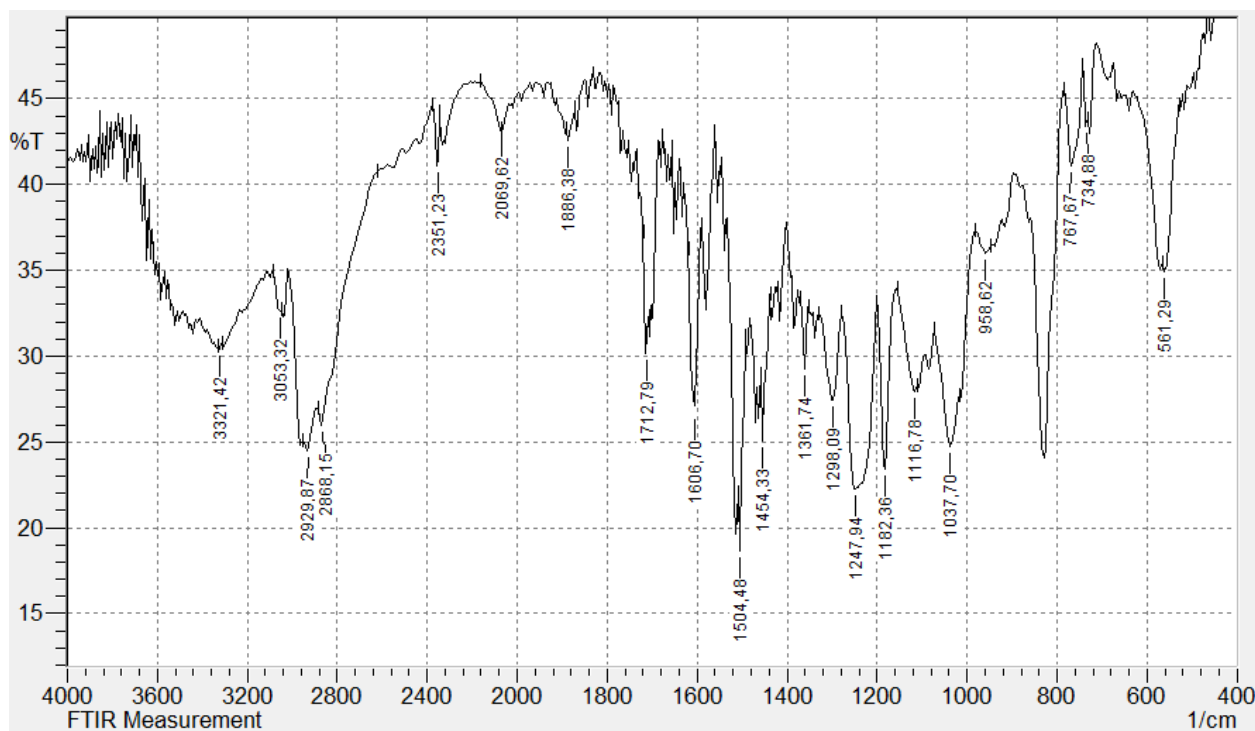


Рис. 3.4. Спектрограма епоксикомпозиту складу № 3

В області подвійних зв'язків смуги поглинання зміщені в бік менших значень $\nu = 1504,48 \text{ см}^{-1}$ ($D = 0,18$; $S = 10,75 \%$) та $\nu = 1712,79 \text{ см}^{-1}$ ($D = 0,30$; $S = 5,74 \%$). Наявна смуга поглинання за однакової частоти $\nu = 1606,70 \text{ см}^{-1}$ ($D = 0,26$; $S = 14,63 \%$). Дані смуги характеризуються меншими оптичними густинами і більшими площами піків порівняно з епоксиполімером складу № 1, та нижчими площами піків порівняно з епоксикомпозитом складу № 2. Зниження оптичної густини вказує на повніше утворення кількості зв'язків зшивання епоксиполімерного матеріалу.

В області потрійних зв'язків виявлено дві смуги поглинання з оптичною густиною $D = 0,43$ і площею піка $S = 32,28 \%$ за частоти $\nu = 2069,62 \text{ см}^{-1}$ і густиною $D = 0,41$ і площею піка $S = 11,31 \%$ за частоти $\nu = 2351,23 \text{ см}^{-1}$.

Область високих частот характеризується смугами поглинання з оптичною густиною $D = 0,24$ і площею піка $S = 38,78 \%$ за частоти $\nu = 2929,87 \text{ см}^{-1}$ і густиною $D = 0,30$ і площею піка $S = 9,93 \%$ за частоти $\nu = 3321,42 \text{ см}^{-1}$. Отримані результати свідчать, що введення полівінілхлориду в якості модифікуючої добавки (епоксиполімер складу № 3) підвищує ступінь структурування епоксиполімерів. Однак, порівнюючи з епоксикомпозитним матеріалом складу № 2, спостерігається менша кількість утворених хімічних та фізичних зв'язків зшивання даного епоксиполімеру (складу № 3). При цьому вміст гель-фракції складає $92,5 \%$, що вказує на кращу взаємодію між

макромолекулами епоксидної смоли та поверхнею наповнювача, ніж взаємодія між макромолекулами епоксидної смоли та полівінілхлориду.

Для епоксикомпозитного матеріалу складу № 4 в інтервалі частот 400-1500 cm^{-1} виявлено наступні смуги поглинання: $\nu = 567,07 \text{ cm}^{-1}$ ($D = 0,46$; $S = 3,87 \%$), $\nu = 763,81 \text{ cm}^{-1}$ ($D = 0,53$; $S = 8,43 \%$), $\nu = 829,39 \text{ cm}^{-1}$ ($D = 0,40$; $S = 21,69 \%$), $\nu = 1037,70 \text{ cm}^{-1}$ ($D = 0,41$; $S = 19,27 \%$), $\nu = 1182,36 \text{ cm}^{-1}$ ($D = 0,39$; $S = 14,56 \%$), $\nu = 1246,02 \text{ cm}^{-1}$ ($D = 0,37$; $S = 29,09 \%$), $\nu = 1456,26 \text{ cm}^{-1}$ ($D = 0,43$; $S = 7,52 \%$) (рис. 3.5). В смугах поглинання за частот спостерігається ідентичність більшості значень хвильових чисел смуг із числами епоксикомпозитного зразка складу № 2. Порівнюючи із епоксиолімером складу № 3 однаковість хвильових значень зустрічається значно менше. Однак дані частоти характеризуються більшими значеннями оптичної густини та меншими площами піків. Це вказує наявність значної кількості $-\text{CH}_2-$, $-\text{CO}-$, $-\text{CN}-$ валентних, $-\text{CH}-$, $-\text{NH}-$ маятникових та $-\text{OH}-$, $-\text{SH}-$ деформаційних коливань, метилен $-\text{CH}_2-$, метил $-\text{CH}_3-\text{C}-$ груп в матеріалі, що, імовірно, викликано вмістом модифікуючої добавки (полівінілхлориду) та активного наповнювача (дрібнодисперсний порошок TiO_2) з великою кількістю вільних радикалів. Такий склад епоксикомпозитного матеріалу забезпечує формування структури з вмістом гель-фракції 94,9 %, що пов'язано з домінуючим впливом на процеси структурування порошку TiO_2 .

В області подвійних зв'язків виявлено коливання за частот $\nu = 1508,33 \text{ cm}^{-1}$ ($D = 0,32$; $S = 14,62 \%$) та $\nu = 1705,07 \text{ cm}^{-1}$ ($D = 0,51$; $S = 2,1 \%$). Наявна смуга поглинання за однакової частоти $\nu = 1606,70 \text{ cm}^{-1}$ ($D = 0,45$; $S = 11,48 \%$). В області потрійних зв'язків виявлено одну смугу з оптичною густиною $D = 0,65$ і площею піка $S = 11,72 \%$ за частоти $\nu = 2065,76 \text{ cm}^{-1}$. Така смуга свідчить про наявність подвійних зв'язків валентних коливань $-\text{C}=\text{C}-$, $-\text{C}=\text{N}-$ та $-\text{C}=\text{O}-$ груп.

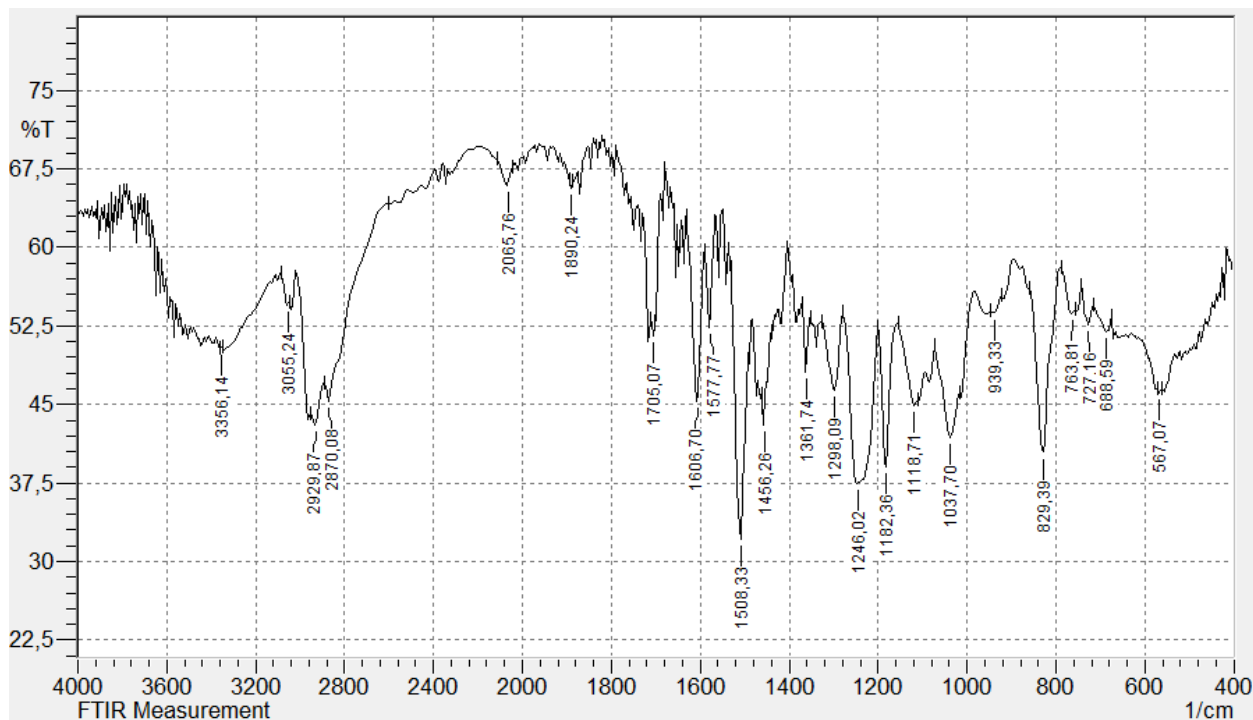


Рис. 3.5. Спектрограма епоксикомпозиту складу № 4

Область високих частот характеризується смугами поглинання з оптичною густиною $D = 0,43$ і площею піка $S = 20,30\%$ за частоти $\nu = 2929,87\text{ см}^{-1}$ і густиною $D = 0,50$ і площею піка $S = 2,86\%$ за частоти $\nu = 3356,14\text{ см}^{-1}$. Дані смуги поглинання характеризуються вищими оптичними густинами та меншими площами піків порівняно з матеріалами складів № 2 та № 3, що вказує на активацію перебігу фізико-хімічних процесів за рахунок введення в епоксиполімерну систему модифікатора та дрібнодисперсного наповнювача, які суттєво впливають на зшивання полімерної матриці.

Для епоксикомпозитного матеріалу складу № 5 в області деформаційних коливань виявлено наступні смуги поглинання, зміщені в область вищих значень: $\nu = 569,00\text{ см}^{-1}$ ($D = 0,37$; $S = 5,72\%$), $\nu = 767,67\text{ см}^{-1}$ ($D = 0,43$; $S = 15,45\%$), $\nu = 829,39\text{ см}^{-1}$ ($D = 0,32$; $S = 29,70\%$), $\nu = 1037,70\text{ см}^{-1}$ ($D = 0,33$; $S = 24,99\%$), $\nu = 1182,36\text{ см}^{-1}$ ($D = 0,31$; $S = 19,43\%$), $\nu = 1246,02\text{ см}^{-1}$ ($D = 0,31$; $S = 19,25\%$), $\nu = 1456,26\text{ см}^{-1}$ ($D = 0,34$; $S = 9,84\%$) (рис. 3.6). Отримані нижчі значення оптичної густини та більшої площі піків свідчать про вищий ступінь структурування ($G=96,8\%$) епоксикомпозитного матеріалу складу № 5, порівняно з матеріалом складу № 4.

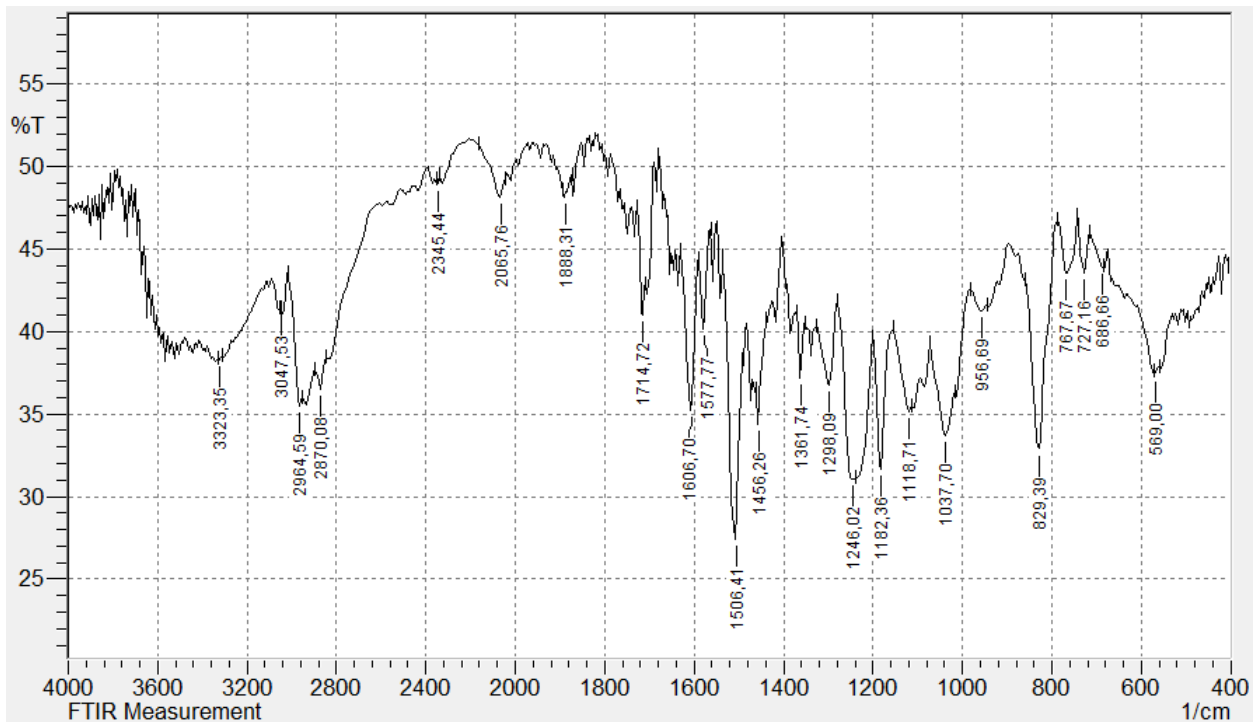


Рис. 3.6. Спектрограма епоксикомпозиту складу № 5

В області валентних коливань виявлено смуги поглинань за частот

$\nu = 1506,41 \text{ см}^{-1}$ ($D = 0,27$; $S = 21,35 \%$) та $\nu = 1714,72 \text{ см}^{-1}$ ($D = 0,41$; $S = 6,25 \%$), що відповідає області подвійних зв'язків. Наявна смуга поглинання за однакової частоти $\nu = 1606,70 \text{ см}^{-1}$ ($D = 0,35$; $S = 16,82 \%$), порівнюючи ІЧ-спектр епоксикомпозитного матеріалу складу № 4.

В області потрійних зв'язків виявлено смуги поглинання з оптичною густиною $D = 0,48$ і площею піка $S = 36,86 \%$ за частоти $\nu = 2065,76 \text{ см}^{-1}$ та з оптичною густиною $D = 0,48$ і площею піка $S = 4,15 \%$

за

частоти

$\nu = 2345,44 \text{ см}^{-1}$. Можна стверджувати про повніше проходження реакцій в матеріалі складу № 5 порівняно зі складом № 4 з утворенням більшої кількості вузлів зшивання матриці, в яких беруть участь подвійні та потрійні зв'язки.

Область високих частот характеризується смугами поглинання з оптичною густиною $D = 0,36$ і площею піка $S = 21,42 \%$ за частоти $\nu = 2964,59 \text{ см}^{-1}$ і густиною $D = 0,38$ і площею піка $S = 7,21 \%$ за частоти $\nu = 3323,35 \text{ см}^{-1}$. Це вказує на інтенсивний перебіг фізико-хімічних реакцій, що супроводжується перебудовою груп і радикалів, з вищим ступенем зшивання полімеркомпозитного матеріалу.

3.3. Дослідження стійкості епоксикомпозитів до впливу динамічних навантажень

Аналіз бічної поверхні епоксикомпозитних зразків після руйнування на маятниковому копрі шляхом прикладання динамічного навантаження, в напрямку перпендикулярному до осі зразків з квадратним перерізом, дозволяє визначити однорідність структури матеріалу за характером поширення магістральної тріщини.

Траєкторія переміщення тріщини у ненаповнених епоксиполімерних зразках являє собою криволінійну лінію з малою кількістю відхилень, довжина яких складає 0,2-1,2 мм (рис. 3.7, а). Поверхня руйнування являє собою площину, яка розташована перпендикулярно до осі зразка, що свідчить про рівномірний розподіл структурних елементів епоксиполімерної сітки.

У випадку введення до складу епоксидного в'язучого порошку алюміній оксиду траєкторія переміщення тріщини є також криволінійною з невеликими відхиленнями. При цьому площина руйнування розташована під кутом 35° - 45° (рис. 3.7, б). Це свідчить про наявність міцних хімічних зв'язків, руйнування яких відбувається з відхиленням траєкторії переміщення тріщини від прямолінійності.

Поява криволінійної поверхні, яка має відхилення від напрямку дії динамічного навантаження, пов'язано із наявністю неоднорідностей у вигляді крупних частинок порошку в поверхневому шарі. За оптимального вмісту наповнювача траєкторія переміщення тріщини являє собою плавну лінію (рис. 3.7, в), що свідчить про недостатню взаємодію частинок наповнювача з епоксидною матрицею. Вигин поверхні руйнування розташований в центральній частині зразка, що вказує на концентрацію неоднорідностей в даній зоні.

Траєкторія переміщення тріщини у зразках наповнених порошком алюміній оксиду (10 мас.ч.) являє собою лінію без відхилень (рис. 3.7, г), що свідчить про рівномірний розподіл частинок в епоксиполімерній матриці, однак взаємодія між компонентами системи є недостатньою.

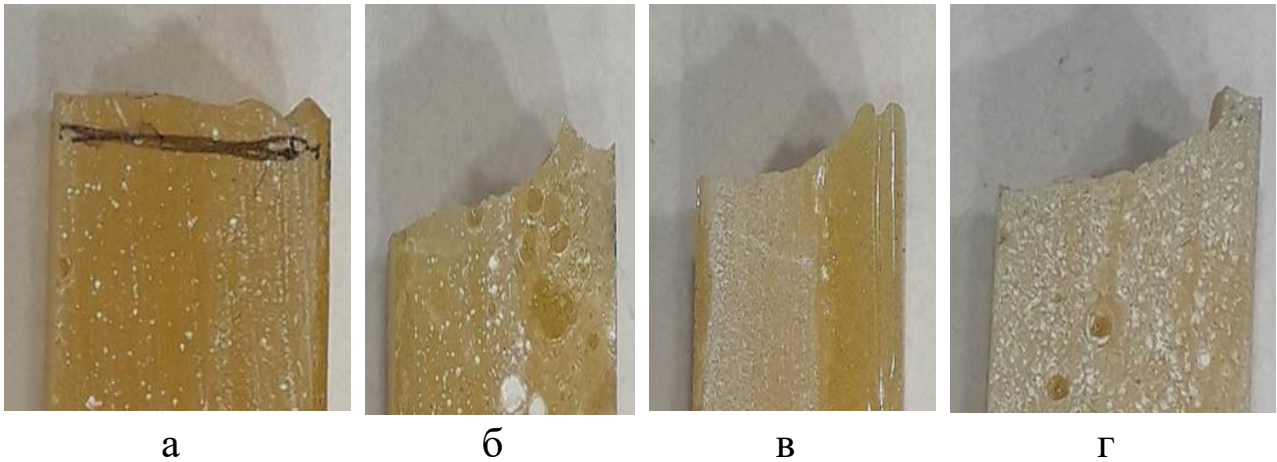


Рис. 3.7. Загальний вигляд бічної поверхні епоксикомпозитів з вмістом порошку оксиду алюмінію:
 а – без наповнювача, б – 2 мас.ч., в - 6 мас.ч., г – 10 мас.ч.

В епоксикомпозитах з невисоким вмістом (2-4 мас. ч.) порошку титан (IV) оксиду відбувається відхилення траєкторії поширення тріщини на кут до 45° (рис. 3.8, а, б) до напрямку вектора прикладеного динамічного навантаження. При цьому поширення тріщини відбувається за криволінійною траєкторією, що свідчить про формування неоднорідної структури через підвищену здатність частинок порошку до агрегації згідно теорії стійкості ліофобних колоїдів, яка пояснює здатність до коагуляції високодисперсних частинок у в'язкому середовищі. Відповідно, це призводить до утворення дефектів структури, по об'єму або границях яких відбувається самовільне переміщення тріщини. У випадку оптимального ступеня наповнення система забезпечує умови для формування однорідної структури, в результаті чого переміщення тріщини відбувається в прямолінійному напрямку з незначними відхиленнями (рис. 3.8, в, г), поява яких зумовлена наявністю ділянок з підвищеною щільністю хімічних зв'язків епоксиполімерної матриці з поверхнею дрібнодисперсних частинок наповнювача.



а б в г

Рис. 3.8. Загальний вигляд бічної поверхні епоксикомпозитів з вмістом порошку титан (IV) оксиду:

а – 2 мас. ч., б – 4 мас. ч., в - 6 мас. ч., г – 10 мас. ч.

Ударна міцність епоксикомпозитних покриттів наповнених порошком титан (IV) оксиду складає 35-37 Дж. При цьому покриття руйнується крихко з утворенням зони руйнування, яка являє собою округлу ділянку діаметром 18-22 мм з повним відшаровуванням покриття в зоні дії динамічного навантаження (рис. 3.9, а). В випадку введення частинок наповнювача ударна міцність епоксикомпозитного матеріалу підвищується у 2 рази за рахунок утворення додаткових хімічних зв'язків та підвищення жорсткості полімерної сітки.

Використання апретованого порошку титан (IV) оксиду дозволяє підвищити ударну міцність епоксикомпозитних покриттів на 15%, однак зона руйнування являє собою ділянку з незначним відшаруванням частини покриття (рис. 3.9, б), що вказує на вищу стійкість до дії динамічного навантаження та кращу адгезію до субстрату.



Рис. 3.9. Зона руйнування одношарових епоксикомпозитних покриттів:

а – ЕД-20 + ПЕПА + TiO_2 ;

б – ЕД-20 + ПЕПА + TiO_2 апретований полівінілхлоридом

Ударна міцність двошарових покриттів, які складаються з нижнього (адгезійного) та верхнього (експлуатаційного) шарів складає 55-60 Дж, а зона руйнування являє собою ділянку без відшарування покриття з локальною пластичною деформацією (рис. 3.10, а).

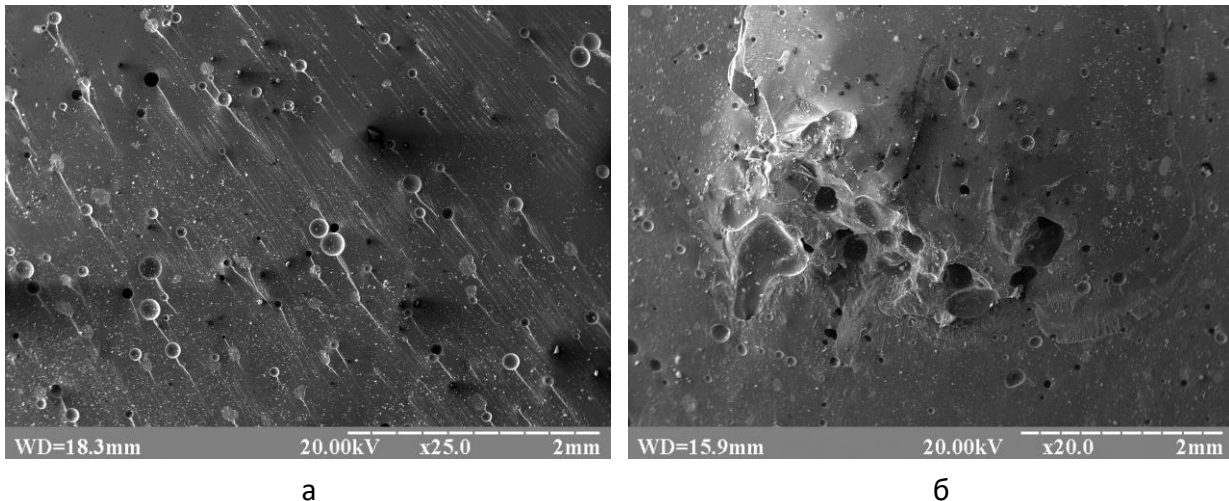


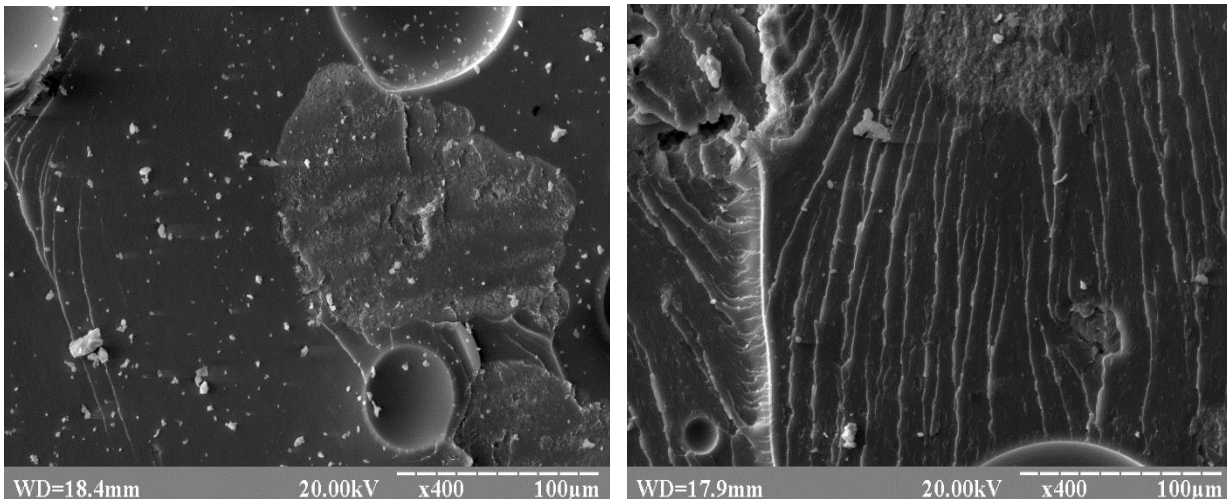
Рис. 3.11. Фрактограми зламу поверхні епоксикомпозитних матеріалів, $\times 20$:

а – ЕД-20 + ПЕПА + циклогексанон (15 мас.ч.) + ПВХ;

б – ЕД-20 + ПЕПА + циклогексанон (9 мас.ч.) + ПВХ

Витримка порошку полівінілхлориду в циклогексаноні протягом 5 хв є недостатньою, оскільки не відбувається повне розчинення добавки, в результаті чого на поверхні зламу присутні дрібні включення даного порошку (рис. 3.12, а). Витримка протягом 20 хв за температури 30 °С забезпечує повне розчинення порошку полівінілхлориду, оскільки на поверхні не зафіксовано частинок модифікуючої добавки (рис. 3.12, б), макромолекули якої рівномірно розподіляються в епоксидному в'язучому.

На поверхні зламу зафіксовано велику кількість дрібних ліній сколювання на границях поверхонь, вздовж яких відбувається переміщення вершини тріщини. Виникнення та поширення магістральної макротріщини відбувається під впливом динамічного навантаження у випадку формування системи з високим напруженим станом. Якщо залишкові напруження є низькими ($\sigma_{\text{зал}}=1,3-1,4$ МПа), тоді відбувається поширення пружних хвиль в епоксиолімері, які спричиняють одночасну появу великої кількості мікротріщин в об'ємі матеріалу. Це вказує на локалізацію залишкових напружень в місцях високої щільності хімічних зв'язків між макромолекулами полівінілхлориду з епоксидним в'язучим. Рівномірне розташування ліній сколювання свідчить про однорідність структури епоксиолімеру та відсутність напруженого стану.



а

б

Рис. 3.12. Фрактограми зламу поверхні епоксиолімерів, модифікованих полівінілхлоридом з витримкою добавки в циклогексаноні, $\times 400$:

а – 5 хв; б – 20 хв

3.4. Висновки

Методом багатофакторного планування експерименту отримано математичну модель, що представляє собою рівняння регресії другого порядку. В результаті крутого сходження за градієнтом по поверхні відклику оптимізовано вміст компонентів: полівінілхлорид – 3 мас. ч., циклогексанон – 15 мас. ч., порошок титан (IV) оксид – 6 мас. ч., поліетиленполіамін – 12 мас. ч. на 100 мас. ч. епоксидної смоли, що забезпечує отримання високих значень адгезійної міцності.

В епоксикомпозитах з невисоким вмістом (2-4 мас. ч.) порошку титан (IV) оксиду поширення тріщини відбувається за криволінійною траєкторією, що свідчить про формування неоднорідної структури через підвищену здатність частинок порошку до агрегації. За оптимального вмісту наповнювача створюються умови для формування однорідної структури, оскільки переміщення тріщини відбувається в прямолінійному напрямку з незначними відхиленнями, поява яких зумовлена наявністю ділянок з підвищеною щільністю хімічних зв'язків.

Ударна міцність епоксикомпозитних покриттів, які складаються з адгезійного шару та експлуатаційного шарів зростає на 28-34%,

порівняно з одношаровими покриттями. При цьому зона руйнування являє собою ділянку округлої форми без відшарування покриття, що пов'язано із здатністю експлуатаційного шару пластично деформуватися за рахунок наявності формування взаємопроникаючих сіток епоксидного полімеру з макромолекулами термопластичного модифікатора.

Витримка протягом 20 хв за температури 30 °С забезпечує повне розчинення порошку полівінілхлориду, оскільки на поверхні зламу епоксикомпозитів не зафіксовано частинок модифікуючої добавки, макромолекули якої рівномірно розподіляються в епоксидному в'язучому.

Виникнення та поширення магістральної макротріщини відбувається під впливом динамічного навантаження у випадку формування системи з високим напруженим станом. Якщо залишкові напруження є низькими ($\sigma_{\text{зал}}=1,3-1,4$ МПа), тоді відбувається поширення пружних хвиль в епоксиолімері, які спричиняють одночасну появу великої кількості мікротріщин в об'ємі матеріалу. Це вказує на локалізацію залишкових напружень в місцях високої щільності хімічних зв'язків між макромолекулами полівінілхлориду з епоксидним в'язучим.

На фрактограмі зламу епоксикомпозитів, що містять повністю розчинений полівінілхлорид, присутні лінії сколювання, рівномірне розташування яких свідчить про однорідність структури епоксиолімеру та відсутність напруженого стану.

ІЧ-спектр епоксиолімеру, що містить модифікатор характеризується нижчими оптичними густинами та більшими площами піків, що вказує на вищий ступінь зшивання епоксиолімерного матеріалу порівняно із немодифікованою системою. Активація перебігу фізико-хімічних процесів зшивання матриці спостерігається при введенні в склад епоксикомпозитного матеріалу модифікатора та дрібнодисперсного наповнювача, який витримували в розчині термопласту для насичення поверхні макромолекулами ПВХ, що супроводжується збільшенням оптичної густини та площі піків на ІЧ-спектрах.

4. ВПЛИВ ТЕХНОЛОГІЇ ФОРМУВАННЯ НА ЕКСПЛУАТАЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ ЕПОКСИКОМПОЗИТІВ

4.1. Технологічні особливості формування розроблених епоксикомпозитних покриттів

Експериментально встановлено, що на адгезійну міцність значно впливає технологія приготування композиції (рис. 4.1). Найнижчу адгезійну міцність мають епоксикомпозитні покриття наповнені високодисперсним порошком титан (IV) оксиду (режим №1), оскільки адгезійна міцність визначається в основному кількістю хімічних зв'язків між реакційноздатними групами компонентів системи.

Зростання даної характеристики на 37% відбувається за рахунок утворенням додаткових хімічних зв'язків у випадку використання модифікуючої добавки (полівінілхлориду розчиненого в циклогексаноні), до складу якої вводили поетапно наповнювач, епоксидну смолу та твердник (режим №2).

У випадку витримки порошку полівінілхлориду в циклогексаноні протягом 30 хв (режим №3) за температури 20-25 °С відбувається повне розчинення даної добавки, в результаті чого адгезійна міцність епоксикомпозитів зростає на 10%.

За витримки протягом 30 хв (режим №4) композиції, що містить порошок полівінілхлориду, порошок титан (IV) оксиду та циклогексанон, адгезійна міцність дещо знижується, оскільки відбувається насичення частинок наповнювача молекулами розчинника. Відповідно створюється блокування реакційноздатних гідроксильних груп на поверхні частинок, що перешкоджає утворенню хімічних зв'язків. Крім того молекули циклогексанону в процесі термічної обробки можуть частково видалятися, що спричиняє руйнування зв'язків полімерної сітки або створення напруженого стану.

Підготовка композиції за режимом №5 подібна до режиму №3 з відмінністю у тому, що комплексну композицію формували з двох систем. До складу першої системи входили полівінілхлорид розчинений протягом 30 хв у циклогексаноні з наступним введенням порошку титан (IV) оксиду. До складу другої системи входило епоксидне в'язуче, що містить епоксидну смолу та твердник. Після окремого змішування даних систем проводили їх поєднання з

наступним механічним вимішуванням. В результаті адгезійна міцність дещо зросла порівняно з режимом формування №4, але є нижчою, порівняно з режимом формування №3, коли до складу першої композиції послідовно вводили епоксидну смолу та твердник. З технологічної точки зору режим формування №3 є більш зручним і забезпечує вищі значення адгезійної міцності. Очевидно, що у випадку введення другої системи, яка складається з епоксидної смоли та твердника, до композиції, яка містить розчинник, відбувається часткове руйнування хімічних зв'язків.

У випадку приготування композиції за режимом №6, який являє собою отримання комплексної композиції шляхом суміщення двох систем. Першу систему отримують при послідовному введенні компонентів (порошок полівінілхлориду, порошок титан (IV) оксиду та циклогексанон) та витримкою протягом 30 хв. Другу систему отримують при суміщенні епоксидної смоли з твердником. В даному випадку вищі значення адгезійної міцності, порівняно з режимом формування №4, пояснюються кращою взаємодією реакційноздатних груп епоксидної смоли з твердником, ніж іншими компонентами композиції.

Найвищі значення адгезійної міцності отримано для двошарових покриттів (режим №7), в яких нижній шар (адгезійний) містить порошок хром (III) оксиду, а верхній (експлуатаційний) шар складається з модифікованого епоксиолімерного в'язучого наповненого апретованим порошком титан (IV) оксиду. Висока адгезійна міцність двошарового покриття обумовлена наявністю адгезійного шару, який забезпечує формування значної кількості хімічних зв'язків між поверхнею субстрату та епоксиолімерною матрицею, а також високою адгезійною та когезійною міцністю

експлуатаційного шару, який складається з модифікованого епоксикомпозиту.

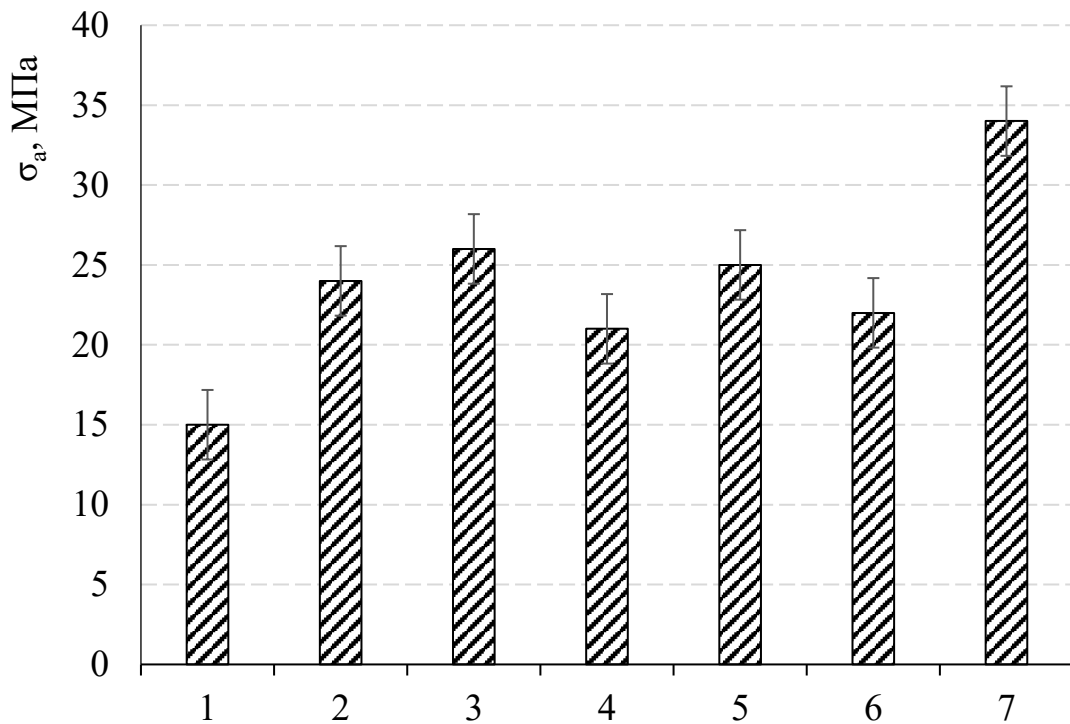


Рис. 4.1. Адгезійна міцність епоксикомпозитних матеріалів сформованих за наступними режимами:

- 1 – ЕД-20 + ПЕПА + TiO_2 ;
- 2 – ПВХ + Ц + TiO_2 + ЕД-20 + ПЕПА;
- 3 – ((ПВХ+ Ц) 30 хв + TiO_2) + ЕД-20 + ПЕПА;
- 4 – (ПВХ+ Ц + TiO_2) + ЕД-20 + ПЕПА;
- 5 – (ПВХ+ Ц) + TiO_2 + (ЕД-20 + ПЕПА);
- 6 – (ПВХ+ Ц + TiO_2) + (ЕД-20 + ПЕПА);
- 7 – двошарове покриття

Ударна в'язкість епоксикомпозитних матеріалів, сформованих в результаті поетапного введення компонентів з механічним вимішуванням на кожному етапі, є найнижчою ($3,8 \text{ кДж/м}^2$) (рис. 4.2), оскільки розчинник в такому випадку безпосередньо взаємодіє з поверхнею наповнювача та не забезпечує розчинення полівінілхлориду, який перебуває в епоксиполімерній матриці у вигляді частинок порошку. Зростання ударної вязкості на 40-45% відбувається в результаті витримки порошку ПВХ в циклогексаноні з

наступним введенням порошку TiO_2 , що забезпечує насичення поверхні частинок наповнювача макромолекулами полівінілхлориду, які утворюють додаткові хімічні зв'язки та сприймають динамічні навантаження завдяки здатності змінювати конфігурацію макромолекул без руйнування.

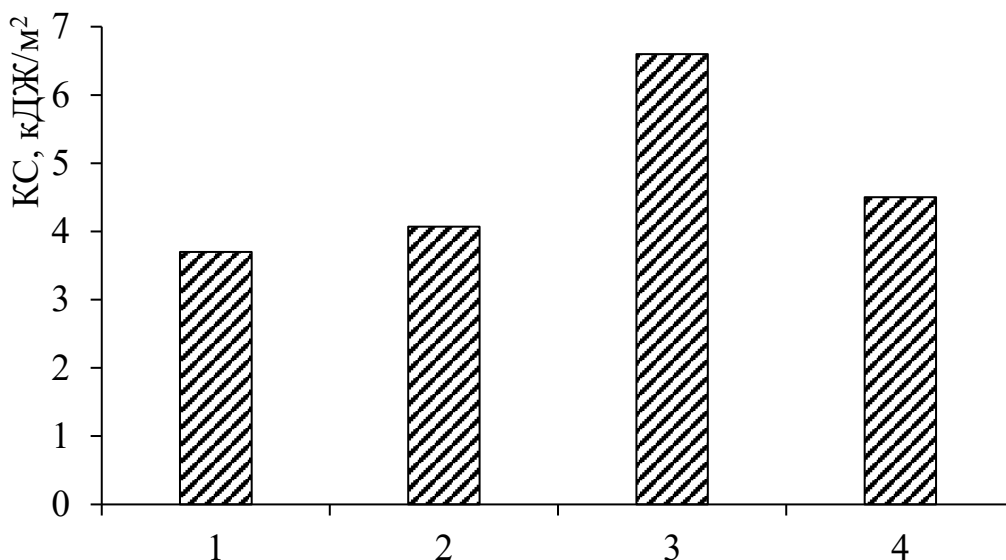


Рис. 4.2. Ударна в'язкість епоксикомпозитних матеріалів:

- 1 – ПВХ+ Ц + TiO_2 + ЕД-20 + ПЕПА;
- 2 – ЕД-20 + ПЕПА + TiO_2 ;
- 3 – (ПВХ+ Ц) + TiO_2 + (ЕД-20 + ПЕПА)
- 4 – (ПВХ+ Ц + TiO_2) + (ЕД-20 + ПЕПА)

Практичне призначення розробленого епоксикомпозитного покриття полягає у захисті лопаток (рис. 4.3, а) вхідного направляючого апарату реактивних авіаційних двигунів від впливу турбулентних абразивних потоків під час зльоту або посадки літака та навколишнього середовища, що являє собою комплексний вплив агресивного кисню, кислотних оксидів, води та температури, яке спричиняє появу ділянок руйнування (рис. 4.3, б) на поверхні алюмінієвого корпусу лопатки.



а



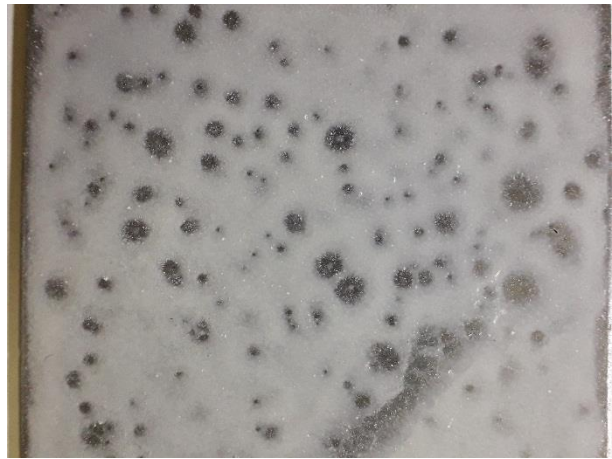
б

Рис. 4.3. Загальний вигляд лопатки вхідного направляючого апарату реактивного авіадвигуна (а) з ділянками руйнування (б) поверхні:
1 – корпус лопатки зі сплаву марки ВД-17;
2 – накладки зі сталі марки 12Х18Н10Т

Формування епоксикомпозитного покриття, яке містить апретований порошок титан (IV) оксиду, є ускладненим, що пояснюється станом поверхні субстрату. Наявність забруднень та неоднорідності поверхні (виступів та впадин) призводить до незмочування поверхні в'язучим за умови нанесення покриття пензликом та формування дефектного покриття (рис. 4.4, а), що містить кратери діаметром 1-2 мм. У випадку застосування методу пневматичного розпилення композиції діаметр кратерів зростає до 4-7 мм (рис. 4.4, б), оскільки композиція подається у суміші з повітрям під тиском, що призводить до втрати суцільності шару покриття на ліофобній поверхні субстрату.



а



б

Рис. 4.4. Загальний вигляд епоксикомпозитного покриття нанесеного:

а – за допомогою пензлика; б – методом пневматичного розпилення

З метою усунення дефектів поверхні субстрату проведено різні види обробок, яка полягала у видаленні виступів, вирівнюванні поверхні та забезпеченні заданої шорсткості. Використання шліфування із зернистістю 150 меш не дозволяє отримати достатньо низьку шорсткість поверхні, окрім того через на поверхні присутні сліди обробки у вигляді паралельних ліній у різних напрямках (рис. 4.5, а), які викликають додаткову появу неоднорідності поверхні. Тому після механічної обробки доцільно проводити хімічну обробку, яка полягала у травленні шліфованої поверхні 10 % розчином сульфатної кислоти. При цьому отримано достатню однорідність поверхні (рис. 5.5, б), однак для скорочення тривалості процесу травлення та забезпечення більш високої однорідності (рис. 4.5, г) доцільно застосовувати концентровану азотну кислоту.

В результаті проведення механічної обробки поверхні розміри кратерів покриття зменшились (рис. 4.6, а) завдяки підвищенню однорідності поверхні. Епоксикомпозитне покриття, яке нанесене на поверхню субстрату після обробки 10 % розчином сульфатної кислоти є більш однорідним та містить значно меншу кількість кратерів (рис. 4.6, б). Найкращий результат отримано в результаті обробки поверхні субстрату концентрованою азотною кислотою протягом 2-3 хв, що забезпечує формування епоксикомпозитного покриття з невеликою кількістю кратерів (рис. 4.6, г), які усуваються шляхом введення більшої кількості розчинника для збільшення рідкотекучості композиції.

Появу кратерів та дефектів покриття також може викликати невдале застосування розчинника, який призводить до коагулювання дрібнодисперсної композиції, що містить апретований порошок титан (IV) оксиду. Епоксикомпозитні покриття, які сформовані

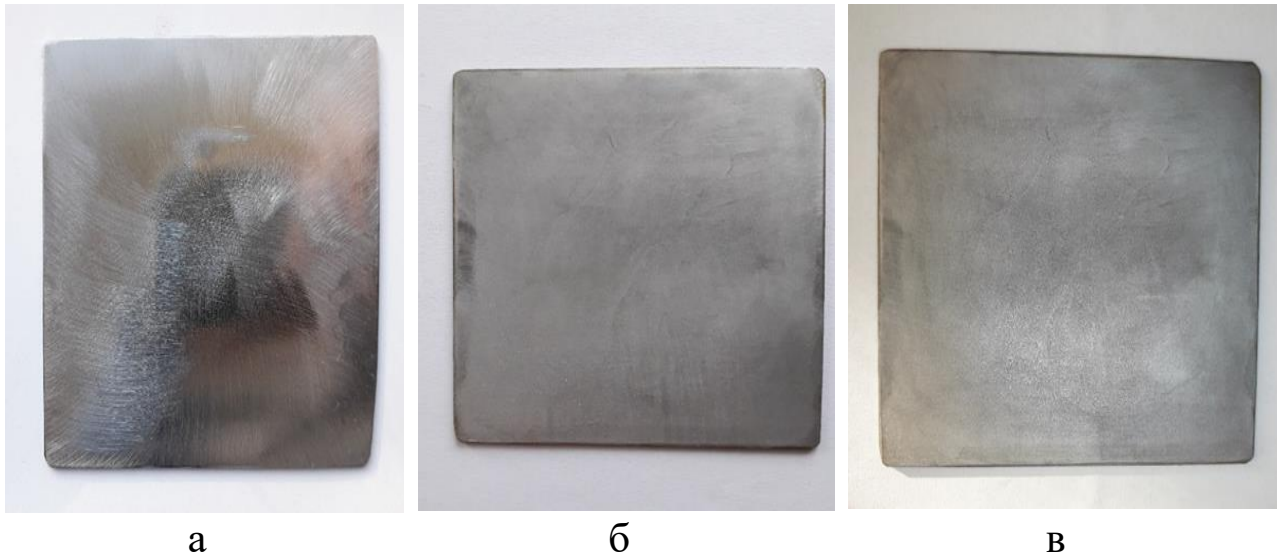


Рис. 4.5. Загальний вигляд поверхні субстрату після обробки: а – механічної; б – 10 % H_2SO_4 ; в – HNO_3

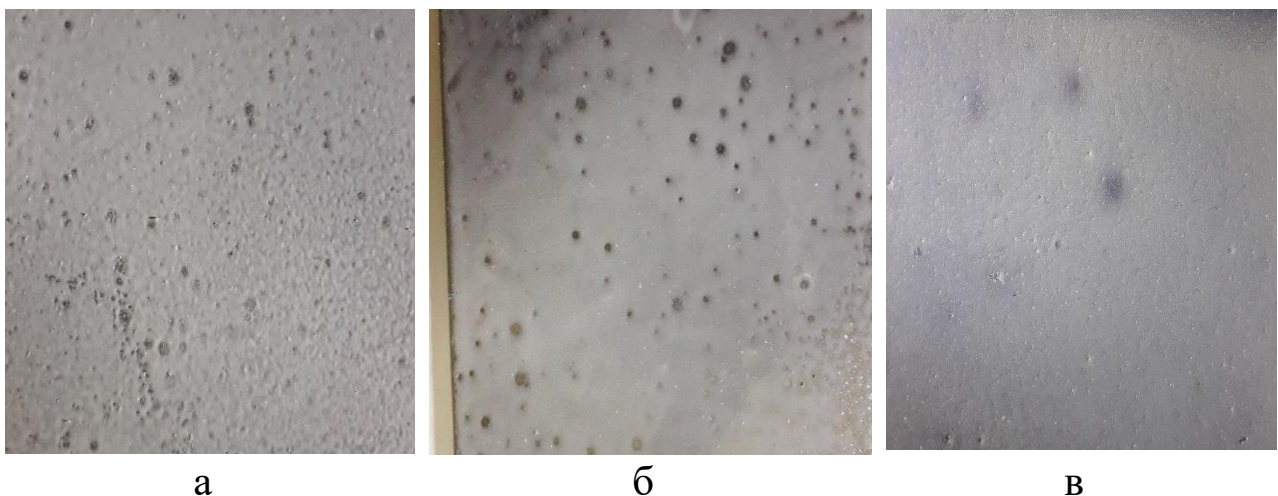


Рис. 4.6. Загальний вигляд епоксикомпозитного покриття з обробкою поверхні субстрату: а – механічної; б – 10 % H_2SO_4 ; в – HNO_3 пневматичним розпиленням композиції, в'язкість якої регулювали розчинником марки «647», є несцільними та містять велику кількість кратерів через низьку змочуваність поверхні субстрату (рис. 4.7, а). Застосування циклогексанону забезпечує рівномірне формування епоксикомпозитного покриття (рис. 4.7, б) завдяки повному розчиненню полівінілхлориду. Дана добавка є модифікатором епоксиполімерної матриці та апретором дрібнодисперсного порошку

титан (IV) оксиду, який попередньо розчиняється циклогексаном до гелеподібного стану та вводиться до складу епоксидного в'язучого.



а

б

Рис. 4.7. Загальний вигляд шару епоксикомпозитного покриття модифікованого полівінілхлоридом з вмістом розчинника:

а – марки «647»; б – циклогексанону

Епоксикомпозитне покриття, що містить високодисперсний порошок титан (IV) оксиду, є більш технологічним, оскільки не містить модифікуючу добавку (циклогексанон). У випадку нанесення даної композиції методом пневматичного розпилення формується рівномірне однорідне покриття (рис. 5.8, а), для регулювання в'язкості якого використовується розчинник марки «647». Складність нанесення епоксикомпозитних покриттів, що містять апретований дрібнодисперсний порошок титан (IV) оксиду полягає в тому, що відбувається коагуляція частини порошку, що спричиняє утворення крупних частинок (рис. 5.8, б), які виступають на поверхні покриття і знижують якість поверхні. Застосування циклогексанону зменшує здатність до коагуляції частинок порошку, однак залишається необхідність проведення операції фільтрування приготовленого розчину. Дана операція дозволяє відокремити крупні фракції частинок і залишити в розчині дрібнодисперсні апретовані частинки, які забезпечують формування однорідного покриття (рис. 5.8, в). Підвищений вміст розчинника сприяє кращому розподілу частинок наповнювача в модифікованому епоксиполімерному в'язучому, однак надлишковий вміст призводить до стікання композиції з криволінійної поверхні та утворення шагрені (рис. 5.8, г) в процесі інтенсивного випаровування розчинника під час термічної операції.



а



б



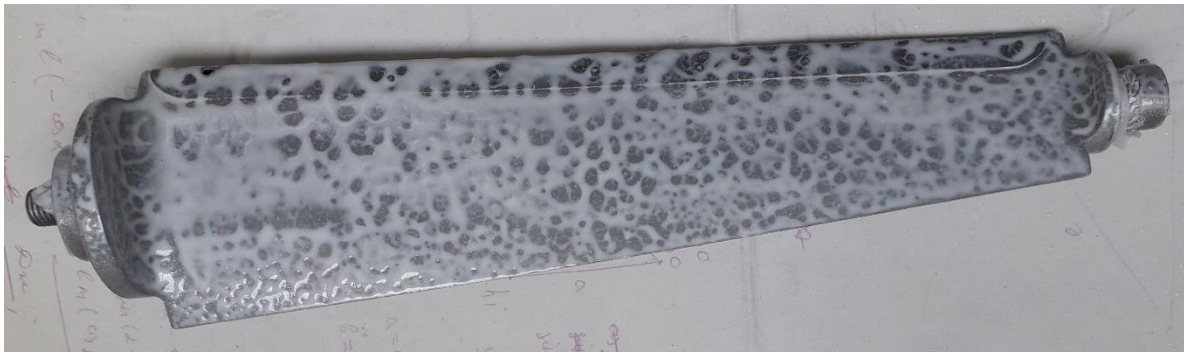
в



г

Рис. 4.8. Загальний вигляд епоксикомпозитного покриття:
а – наповненого TiO_2 ; б – TiO_2 + ПВХ (без фільтрування); в – TiO_2 + ПВХ (з фільтруванням); г – TiO_2 + ПВХ (з надлишковим вмістом розчинника)

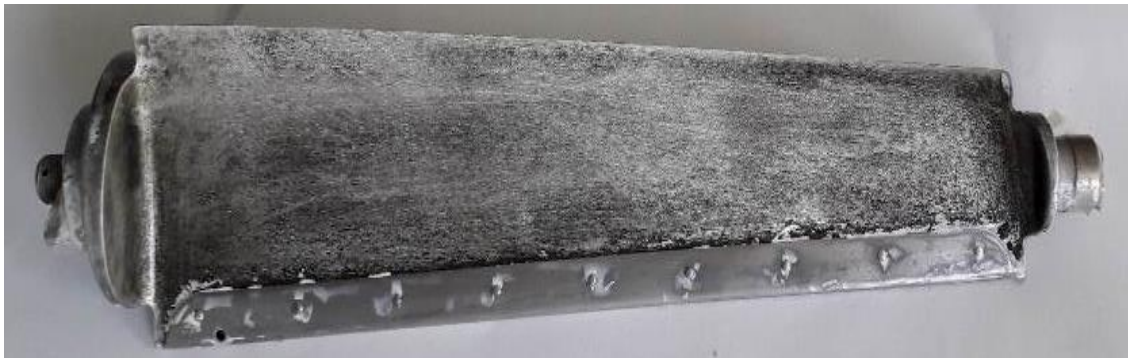
У випадку нанесення епоксикомпозитного покриття безпосередньо на алюмінієвий корпус лопатки відбувається незмочування поверхні епоксиполімерним вяжучим, в результаті чого втрачається суцільність покриття (рис. 4.9, а). Тому алюмінієву поверхню лопатки та сталеву накладку доцільно обробляти спочатку механічно, шляхом шліфування з розміром абразиву 150 меш або піскоструменевою обробкою електрокорундом з розміром зерен 10-12 (рис. 4.9, б), а потім хімічним способом з використанням лугу (NaOH) (рис. 4.9, в) для вирівнювання поверхні та розчинення стійкої оксидної плівки.



а



б



в

Рис. 4.9. Загальний вигляд епоксикомпозитного покриття без обробки поверхні (а) та після механічної обробки (б) та NaOH (в)

Використання адезійного шару на основі модифікованих епоксикомпозитів, наповнених порошком хром (III) оксиду, обумовлено формуванням проміжного шару товщиною 50-60 мкм (рис. 5.10, а), який має високу адгезію до субстрату та прийнятні демпфуючі властивості, а також забезпечує технологічну функцію для формування контрасту кольору, оскільки під час нанесення експлуатаційного шару покриття білого кольору складно виявити ділянки з неоднаковою товщиною.

Експлуатаційний шар (рис. 4.10, б) наноситься поверх адезійного шару у три етапи із структуруванням кожного шару за температури 70 °С протягом 15 хв та охолодження на повітря за

кімнатної температури. Загальна товщина експлуатаційного шару складає 150-170 мкм.



а



б

Рис. 4.10. Загальний вигляд епоксикомпозитного покриття на лопатці вхідного направляючого апарату реактивного авіадвигуна:
а – адгезійний шар; б – експлуатаційний шар

4.2. Розробка технологічного процесу апретування та формування багатшарових епоксикомпозитних покриттів

Технологічний процес одержання епоксикомпозитного двошарового покриття, складається з наступних технологічних операцій:

1. Приймання, відбракування, складування сировини.
2. Підготовка поверхні деталей до нанесення покриття.
3. Підготовка компонентів композиції до змішування.
4. Змішування дозованої кількості епоксидної матриці і наповнювача для отримання композиції заданого складу.
5. Обробка композиції ультразвуком.
6. Нанесення композиції на металеву основу.
7. Структурування адгезійного шару покриття.
8. Нанесення експлуатаційного шару.

9. Структурування двошарового епоксикомпозитного покриття.

10. Контроль якості.

Підготовка поверхні деталей до нанесення покриття полягає у механічному та хімічному очищенні для видалення залишків попереднього покриття, пилу, продуктів корозії та крупних скупчень мастильного матеріалу. Перед піскоструменевою обробкою на цапфи лопаток необхідно надягнути гумові прокладки і закрити спеціальним пристосуванням. Закрити отвір в козиркові від попадання піску у внутрішню порожнину лопатки.

Механічне очищення поверхні лопаток провести обробкою електрокорундом зернистістю 10-12 при тиску повітря 1,5-2,0 атм. Спочатку необхідно провести зовнішній огляд обробленої поверхні на відсутність корозійних пошкоджень. У випадку наявності на поверхні лопатки слідів корозії направити в цех для відновлення поверхні. Після піскоструменевої обробки з лопаток зняти пристосування; обдуть сухим чистим стиснутим повітрям лопатки і заглушки. Закріпити лопатки на пристосування без гумових прокладок.

Перед емалюванням поверхні лопаток ретельно промити бензином без присадок з допомогою пензлика або протерти чистими бязевими серветками, змоченими в бензині. Просушити лопатки на повітрі не менше 30 хвилин.

Оброблені і знежирені лопатки дозволяється брати руками з використанням бавовняних або гумових рукавичок. Поверхня перед нанесенням покриття повинна бути чистою: не мати забруднень, жирних плям, слідів від рук і корозії.

Знежирювання в органічних розчинниках (грубе хімічне очищення) є недостатнім для видалення оксидів алюмінію та забезпечення якісної підготовки поверхні основи перед нанесенням покриття. У даному випадку необхідно застосовувати тонке хімічне очищення у розчинах неорганічних кислот (HNO_3) та лугах (NaOH).

Процес підготовка ЕД-20, ПЕПА та наповнювачів до змішування включає наступні операції:

1. Підігрівання ЕД-20 за температури 25 – 35 °С для зниження в'язкості.

2. Сушіння, механічне подрібнення порошоків та просіювання.

3. Залежно від об'єму, розмірів деталей розраховують кількісний вміст інгредієнтів у масових частинах на 100 мас. ч. епоксидної смоли ЕД-20. Композицію для адгезійного шару покриття готують наступним чином: до складу епоксидної смоли марки ЕД-20 вводять

твердник (поліетиленполіамін) в кількості 12 мас. ч. на 100 мас. ч. епоксидної смоли. Після механічного вимішування вводять порошок хром (III) оксиду та знову перемішують протягом 5-7 хв для отримання однорідної композиції. Для отримання необхідної в'язкості використовують ацетон або розчинник марки «647» в кількості 100 мас. ч.

Композицію для експлуатаційного шару формують наступним чином: до порошку полівінілхлориду (3 мас.ч.) додають розчинник (циклогексанон) в кількості 15 мас.ч. і проводять витримку з періодичним механічним вимішуванням протягом 20-30 хв для повного розчинення термопласту за температури 20-25 °С. Надалі вводять високодисперсний порошок титан (IV) оксиду (6 мас. ч.) з періодичним механічним вимішуванням композиції для забезпечення високої однорідності системи протягом 10 хв. Після витримки композиції вводять епоксидну смолу після чого проводять обробку композиції ультразвуком в контейнері, який розташовано в ультразвуковій ванні. Тривалість обробки композицій складає 5 хв. Після ультразвукової обробки вводять твердник ПЕПА (12 мас. ч. на 100 мас. ч. ЕД-20). Готову композицію розводять до робочої в'язкості сумішшю розчинників: 30 мас. ч. циклогексанону та 70 мас. ч. ацетону. Робоча в'язкість композиції по віскозиметру ВЗ-4 складає 17-20 с. Отриману композицію повторно перемішати і профільтрувати через сітку № 015 або марлю, складену в 3-4 шари. Термін придатності приготованої композиції без твердника складає 3 доби, а за умови введення твердника – 1 год. Температура матеріалів для приготування емалі повинна бути не нижче 18 °С.

З метою уникнення швидкого видалення розчинників тара з лакофарбовими матеріалами повинна бути щільно закрита. Перед відкриттям тари ретельно очистити всі поверхні від пилу та бруду, щоб запобігти попаданню останніх в емаль і розчинник. Тара для приготування лакофарбових матеріалів повинна бути сухою, чистою з щільною кришкою.

Композицію наносять пневматичним розпиленням без нагріву композиції за температури в камері 20-25 °С і відносній вологості повітря не більше 65-70 % (рис. 4.11). Адгезійний шар наносять на поверхню лопаток з двох сторін і профіль пера з накладкою. Експлуатаційний шар формують поверх ґрунтового шару шляхом нанесення композиції в три прошарки. Сушіння: перший адгезійний шар сушити за температури 30-40 °С протягом 5-6 хв та за температури

65-70 °С протягом 20 хв; другий, третій, четвертий прошарки сушити за температури 35-45 °С протягом 10-12 хв, надалі за температури 65-75 °С протягом 20-25 хв кожен наступний прошарок.

Після сушіння четвертого прошарку лопатки піддати термічній обробці за температури 100 °С протягом 30 хв потім 2 год за температури 140 °С.

Під час нанесення композицій необхідно забезпечити рівномірність товщини покриття. У випадку надмірної подачі епоксикомпозитної композиції відбувається формування напливів та стікання вязучого з утворенням напливів, що потребує регулювання розпилювача для оптимальної подачі матеріалу.

Рівномірність товщини і якість одержаних покриттів залежать від якості повітря, підготовки в'язкості композиції, а також режиму розпилення (тиску повітря в розпилювачі, подачі композиції, вибору діаметру розподільчої головки, діаметру факелу суміші композиції з повітрям).

У випадку нанесення матеріалу способом пневматичного розпилення можливе виникнення наступних дефектів покриття:

- матовість виникає внаслідок високого тиску або неправильної установки відстані від розпилювача до виробу. Усувають регулюванням тиску і установкою оптимальної відстані від розпилювача до виробу, яка зазвичай становить 100-150 мм.

- шагрень виникає внаслідок високої в'язкості композиції або неправильно підбраного розчинника. Усувають зниженням в'язкості або замінюють розчинник з більш низькою леткістю.

- засміченість обумовлена наявністю механічних включень і запиленістю приміщення. Усувають додатковим фільтруванням композиції.

- кратери виникають в результаті неправильного тиску повітря, забруднення поверхні, наявності масла та вологи у повітрі, що подається до розпилювача. Усувається регулюванням тиску повітря, очищенням поверхні виробу та використанням пристроїв для фільтрування повітря.

Отримані епоксикомпозитні двошарові покриття характеризуються бездефектною структурою та можуть бути використані для захисту деталей машин та механізмів, що працюють в умовах наявності градієнту температур, механічних напружень, деформацій та інших агресивних впливів.



Рис. 4.11. Схема технологічного процесу формування захисного епоксикомпозитного покриття

4.3. Визначення експлуатаційних характеристик розроблених епоксикомпозитних покриттів

Розроблені двошарові епоксикомпозитні покриття забезпечують у 2,5 рази вищу зносостійкість до впливу абразивних частинок, порівняно з базовим полімерним покриттям, оскільки містять апретований порошок титан (IV) оксиду, який характеризується високою твердістю та сприяє утворенню міцних хімічних зв'язків з модифікатором, що відповідно, не породжує викришування частинок порошку (рис. 4.12, а). Підвищення товщини покриття до 150-170 мкм забезпечує вищу стійкість до впливу абразивних частинок (рис. 4.12, б).

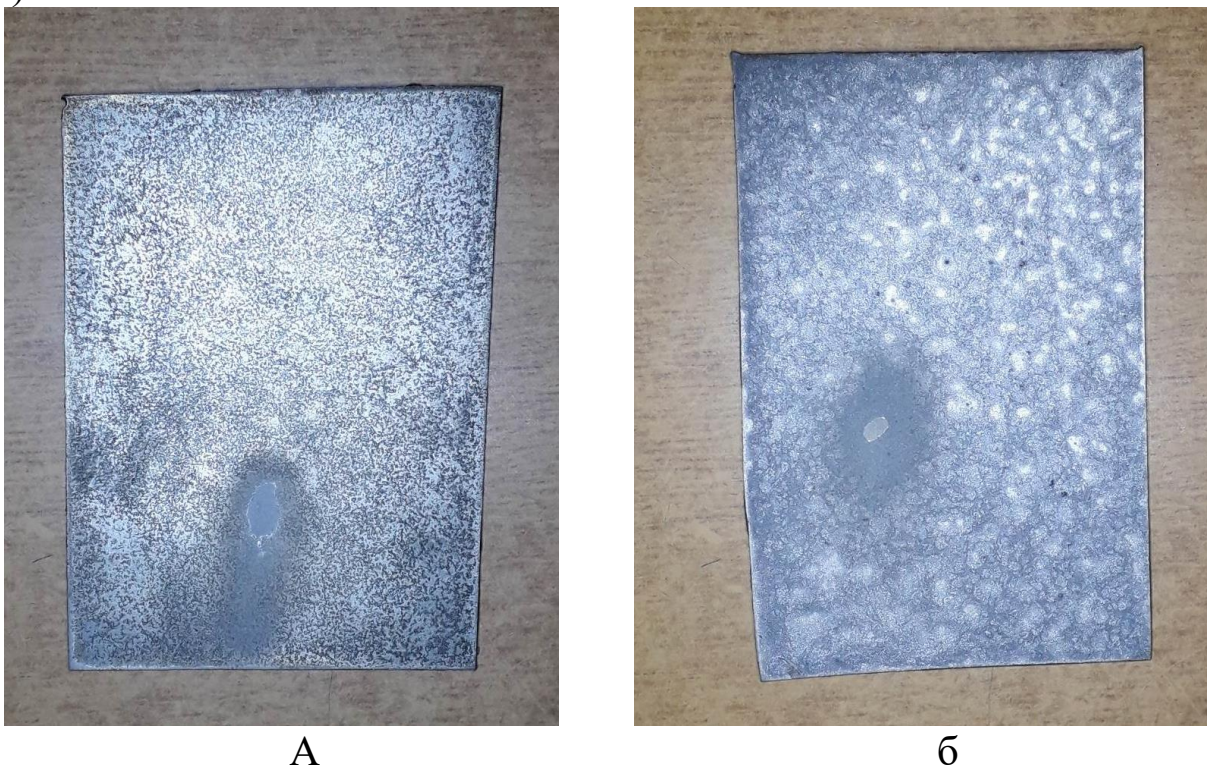


Рис. 4.12. Загальний вигляд епоксикомпозитного покриття з вмістом порошку титан (IV) оксиду:
а – одношарове покриття (50-60 мкм); б – двошарове покриття (150-170 мкм)

Дослідження термостійкості проведено для зразка оптимального складу ((ЕД-20 + ПЕПА) + ((ПВХ + Ц) 1 год + TiO_2) 0,5 год). Встановлено, що в інтервалі температур 303-523 К відсутня втрата маси епоксикомпозитного матеріалу на кривій ТГА (рис. 5.13, крива 1). Це вказує на присутність незначної кількості вологи в матеріалі. Можна стверджувати, що при нагрівання до вказаної температури не спостерігається деструкція досліджуваного матеріалу. Це вказує на

оптимальний вміст кількості наповнювачів та достатню кількість вузлів зшивання останніх з матрицею, що призводить до ущільнення густини просторової сітки епоксидної смоли та зниження її рухливості [148].

Наявність ендотермічного піку на кривій ДТА (рис. 4.13, крива 2) при температурі 503 К свідчить про доотверджування матеріалів при підвищенні температури [149].

Початок деструкції епоксикомпозитного матеріалу

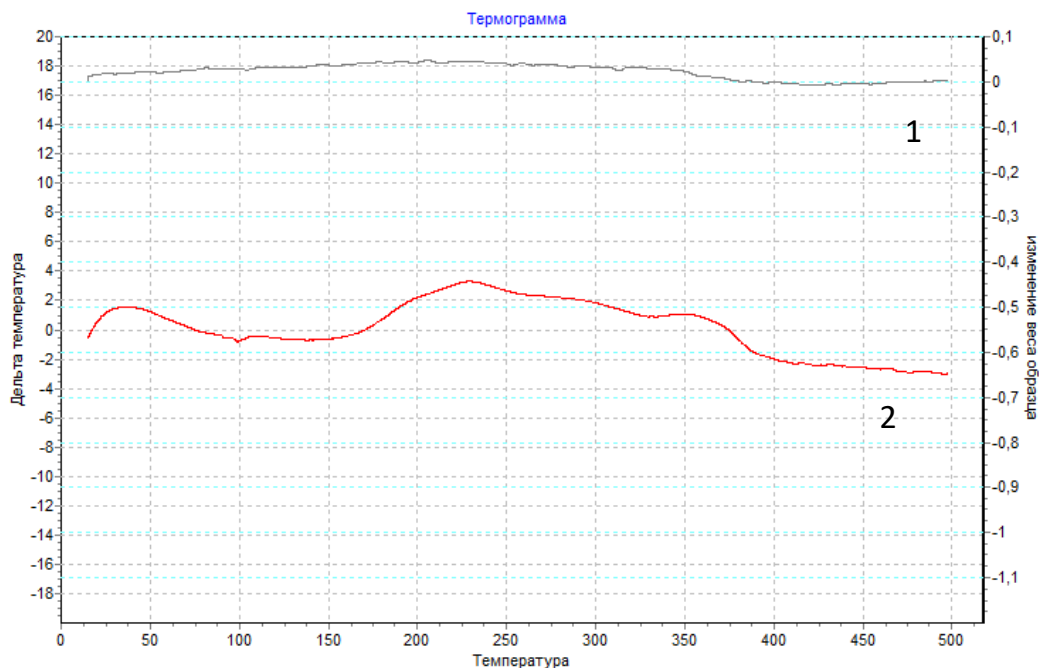


Рис. 4.13. Результати термогравіметричного (1) і диференціально-термічного (2) аналізів епоксикомпозитного матеріалу оптимального складу

спостерігається в інтервалі температур 523-623 К. Інтенсивна деструкція епоксикомпозиту відбувається в інтервалі температур 623-663 К. Кінцева стадія деструкції матеріалу проходить в інтервалі температур 663-773 К. Наявність ендотермічного ефекту на кривій ДТА при температурі 623 К свідчить про підвищену термостійкість досліджуваного епоксикомпозиту.

Експериментально встановлено, що розроблені модифіковані двошарові епоксикомпозитні покриття наповнені апретованим порошком титан (IV) оксиду мають високу стійкість до циклічної зміни температур [150, 151], оскільки здатні витримувати багаторазові (більше 20 циклів) зміни температур в діапазоні від +120 °С до -25 °С без появи на поверхні будь-яких слідів руйнування (рис. 4.14) (тріщин, відшарувань), що пов'язано з високою адгезійною міцністю покриття до субстрату та високою гнучкістю макромолекул полівінілхлориду.



Рис. 4.14. Загальний вигляд двошарового епоксикомпозитного покриття на алюмінієвому субстраті після 20-ти циклів зміни температури

Визначальне значення для якості захисних покриттів та контролю динаміки їх властивостей під час експлуатації має корозійна стійкість епоксикомпозитів у різних хімічно агресивних середовищах. Стійкість епоксикомпозитних покриттів до впливу агресивних середовищ визначається здатністю матеріалу чинити опір проникненню агресивного середовища до поверхні, яка захищена покриттям у процесі експлуатації [152], зберігати адгезійну та когезійну міцність під дією зовнішніх факторів, електрохімічних та діелектричних властивостей наповнювача [153-154].

Введення наповнювачів різної природи до складу епоксикомпозитів та їх вміст суттєво впливають на їх корозійну стійкість [155, 156], а саме забезпечують високу хімічну стійкість матеріалів у різних агресивних середовищах за рахунок зменшення об'єму полімерної матриці композиту та збільшення кількості фізико-хімічних зв'язків [152].

З метою практичного впровадження розроблених матеріалів для захисних покриттів та встановлення можливості роботи деталей, вузлів та механізмів в агресивних середовищах різної хімічної природи досліджено корозійну стійкість епоксикомпозитів, отриманих за наступними технологіями (табл. 4.1):

1. Змішування ПВХ з циклогексаноном, додавання наповнювача TiO_2 та введення розчину термопласту в епоксиполімерне в'язуче (ЕД-20 + ПЕПА). Компоненти вводились послідовно один за одним протягом 2-3 хв;

2. Змішування ПВХ з циклогексаноном з подальшою витримкою для набрякання термопласту протягом 1 год, додавання наповнювача TiO_2 та введення розчину термопласту в епоксиполімерне в'язуче (ЕД-20 + ПЕПА);

3. Змішування ПВХ з циклогексаноном та наповнювачем TiO_2 з подальшою витримкою протягом 1 год, введення розчину термопласту в епоксиполімерне в'язуче (ЕД-20 + ПЕПА).

Корозійну стійкість плівок, приготованих за вище згаданими технологіями, порівнювали з корозійною стійкістю епоксикомпозиції без модифікатора, приготовану послідовним змішуванням в епоксиполімерного в'язучого (ЕД-20 + ПЕПА) і наповнювача TiO_2 (контрольний зразок).

Оптимальний вміст наповнювача титан (IV) оксиду (6 мас. ч.) був визначений на основі попередніх досліджень за фізико-механічними характеристиками плівок.

Аналіз проведених досліджень показав, що усі зразки епоксикомпозитних плівок є доволі стійкими у всіх хімічних середовищах (табл. 4.1), оскільки відповідно до [157] епоксидний полімер здатний зменшувати швидкість протікання електрохімічних реакцій на поверхні наповнювача, завдяки утворенню дифузійного бар'єру. Суттєво на протікання корозійних процесів на поверхні зразків впливає час їх витримки у агресивному середовищі. Для всіх зразків збільшення часу витримки з 24 год до 720 год призводить до накопичення продуктів корозії на їхній поверхні, про це свідчать позитивні значення зміни маси зразків.

Найменш агресивним середовищем для усіх епоксикомпозитних покриттів, приготованими за різними технологіями, є 10 % розчин натрій гідроксиду та дистильована вода, що добре узгоджується з результатами отриманими у роботі [158].

Таблиця 4.1

Корозійна стійкість епоксикомпозитних покриттів

Середовище	Час витримки, год	Зміна маси зразків епоксикомпозитних покриттів, %			
		Контрольний зразок	Технологія №1	Технологія №2	Технологія №3
H ₂ O дистильована	24	-0,01	-0,01	-0,01	-0,02
	240	+0,35	+0,32	+0,43	+0,59
	720	+1,93	+1,68	+2,19	+2,34
HCl	24	-0,06	-0,19	+0,15	+0,65
	240	+0,71	-1,35	+1,11	+1,15
	720	+2,55	+2,63	+2,05	+2,05
H ₂ SO ₄	24	-0,05	-0,05	1,33	-0,08
	240	+3,14	+1,69	+2,95	+3,85
	720	+4,04	+2,57	+4,84	+4,91
HNO ₃	24	-0,08	-0,04	-0,05	-0,75
	240	+3,01	+0,98	+0,52	-0,17
	720	+5,12	+2,74	+2,74	+1,99
NaCl	24	–	-0,03	-0,04	+0,09
	240	–	+0,33	+0,31	+0,65
	720	–	+2,16	+8,28	+2,84
NaOH	24	–	-0,055	-0,06	-0,07
	240	–	+0,77	+0,51	+0,88
	720	–	+2,22	+2,25	+2,05

Найбільш агресивним середовищем для отриманих покриттів є розчини сульфатної та нітратної кислоти, оскільки вони здатні сорбуватися на поверхні полімеру, окиснювати його та приводити до руйнування композиту. Найвищими окисними властивостями володіє нітратна кислота, це підтверджується найбільшою втратою маси зразків. Найнижча корозійна стійкість у розчинах кислот притаманна для зразків приготованих за технологією №1. Це пояснюється тим, що модифікатор наповнювача полівінілхлорид не розчинився, а відбулось насичення титан (IV) оксиду циклогексаноном. Утворення хімічних

зв'язків є ускладненим через блокування розчинником взаємодії з активними групами, які перебувають на поверхні наповнювача, тому молекули кислот – окисників легко руйнують такий епоксикомпозит.

Зразки епоксикомпозитів приготовані за технологією №3 мають найвищі показники корозійної стійкості у розчинах кислот, оскільки епоксикомпозитний матеріал містить високодисперсний наповнювач, який апретований розчиненим полівінілхлоридом. Апретування поверхні частинок наповнювача відбувалось під час витримки композиції, що містить високодисперсний наповнювач та розчинений полівінілхлорид, тому утворені зв'язки є багато чисельними і досить міцними.

Контрольні зразки і зразки, приготовані за технологією №2 виявляють проміжні показники корозійної стійкості у розчинах кислот. Щодо контрольних зразків, то в процесі структурування частинки наповнювача утворили хімічні зв'язки між гідроксильними групами, які знаходяться на поверхні частинок, та активними групами макромолекул епоксидного в'язучого. Однак, цих зв'язків значно менше, ніж у зразках приготованих за технологіями №3 і №2 (хімічні зв'язки утворюються в основному між компонентами епоксидного в'язучого, а взаємодія між частинками наповнювача та в'язучим є слабшою), тому й хімічна стійкість їх нижча.

Хімічна стійкість контрольного зразка є задовільною, оскільки зразки сформовані за такою технологією містять високодисперсний наповнювач, який вводили до складу епоксидного в'язучого з твердником. В процесі структурування частинки наповнювача утворюють хімічні зв'язки між гідроксильними групами, які знаходяться на поверхні частинок, та активними групами макромолекул епоксидного в'язучого. Дані зв'язки є стійкими та забезпечують високу хімічну стійкість.

Хімічна стійкість зразка, сформованого за технології №1, є найнижчою. Компоненти вводились послідовно один за одним протягом 1-2 хв. При цьому полівінілхлорид не розчинився, а відбулось насичення наповнювача циклогексаном. Тому утворення хімічних зв'язків є ускладненим через блокування розчинником взаємодії з активними групами, які перебувають на поверхні наповнювача.

У зразках сформованих за технологією №2 відбувається лише модифікація епоксиолімерної матриці, оскільки наповнювач не здатний взаємодіяти з розчиненим полівінілхлоридом протягом 1 хв.

При цьому хімічні зв'язки утворюються в основному між компонентами епоксидного в'язучого, а взаємодія між частинками наповнювача та в'язучим є слабшою.

Епоксикомпозитні зразки, сформовані за технологією №3, мають найвищу хімічну стійкість, оскільки містять високодисперсний наповнювач, який апретований розчинним полівінілхлоридом. Апретування поверхні частинок наповнювача відбувалось під час витримки композиції, що містить високодисперсний наповнювач та розчинений полівінілхлорид. Після взаємодії частинок наповнювача з полівінілхлоридом відбувається насичення поверхні модифікатором протягом 1 год.

Аналіз основних механічних характеристик показав переваги розробленого епоксикомпозитного покриття (табл. 5.2) над базовим варіантом, який використовується для захисту лопаток вхідного направляючого апарату реактивних авіадвигунів та прототипу, який вибрано на основі патенту України на винахід № 50558, С08L 63/00, 2009 р.

Таблиця 5.2

Порівняльна оцінка базового покриття та розробленого покриття

Характеристика	Розроблене покриття	Базове покриття	Прототип (пат. України на винахід № 50558, С08L 63/00, 2009 р.)
Тривалість висихання до степені 3 за температури 150 °С, год	0,5	1	—
Величина залишкових напружень, МПа	1,02	2,4	3,7
Ударна міцність, Дж	6,7	5,2	

Адгезійна міцність, МПа	37-38	7,5	30-31
Життєздатність за температури 20±2 °С, год	72	72	–

4.4. Висновки

Найвищі значення адгезійної міцності отримано для двошарових покриттів, в яких адгезійний шар містить порошок хром (III) оксид, а експлуатаційний шар складається з модифікованого епоксиполімерного в'язучого наповненого апретованим порошком титан (IV) оксиду. Висока адгезійна міцність двошарового покриття обумовлена наявністю адгезійного шару, який забезпечує формування значної кількості хімічних зв'язків між поверхнею субстрату та епоксиполімерною матрицею, а також високою адгезійною та когезійною міцністю експлуатаційного шару, який складається з модифікованого епоксикомпозиту.

Застосування розчинника циклогексанону в оптимальній кількості (15 мас.ч.) забезпечує рівномірне формування епоксикомпозитного покриття завдяки повному розчиненню полівінілхлориду, який є одночасно модифікатором епоксиполімерної матриці та апретором дрібнодисперсного порошку титан (IV) оксиду.

Апретування наповнювача проводять шляхом розчинення порошку полівінілхлориду (3 мас.ч.) в розчиннику (циклогексанон) (15 мас.ч.) з витримкою протягом 10-15 хв за температури 20-25 °С для насичення поверхні частинок макромолекулами ПВХ, що дозволяє отримати однорідну композицію придатну для формування експлуатаційного шару.

Двошарові епоксикомпозитні покриття забезпечують у 2,5 рази вищу зносостійкість до впливу абразивних частинок, порівняно з базовим епоксиполімерним покриттям, оскільки містять апретований порошок титан (IV) оксиду, який характеризується високою твердістю та сприяє утворенню міцних хімічних зв'язків з модифікатором, що відповідно, не породжує викришування частинок порошку.

Розроблені модифіковані двошарові епоксикомпозитні покриття наповнені апретованим порошком титан (IV) оксиду є стійкими до циклічної зміни температур, що пов'язано з високою

адгезійною міцністю покриття до субстрату та високою гнучкістю макромолекул полівінілхлориду.

Аналіз проведених досліджень показав, що усі зразки епоксикомпозитних плівок є доволі стійкими у всіх хімічних середовищах, оскільки відповідно до епоксидний полімер здатний зменшувати швидкість протікання електрохімічних реакцій на поверхні наповнювача, завдяки утворенню дифузійного бар'єру. Епоксикомпозити, що містять апретований порошок титан (IV) оксиду, є найбільш стійкими до впливу агресивних середовищ, оскільки відбулось формування міцних хімічних зв'язків між компонентами системи.

5. МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИКИ ДОСЛІДЖЕНЬ

Характеристика і властивості вихідних матеріалів. Вихідним матеріалом для формування полімерної матриці вибрано епоксидно-діанову смолу марки ЕД-20 (ГОСТ 10587-84). Епоксидна смола предствляє собою високов'язку прозору рідину, що твердне за кімнатної або підвищеної температур без зовнішнього тиску. Можливість тверднення даних смол без виділення побічних продуктів забезпечує малу усадку, високу щільність та низьку пористість матеріалів, що важливо під час роботи конструкцій у складних умовах. Властивості виробів на основі епоксидних смол залежать від введених твердників, добавок і пластифікаторів. Епоксидно-діанову смолу марки ЕД-20 можна перевести в неплавкий і нерозчинний стан за допомогою різного типу твердників – аліфатичних і ароматичних ди- і поліамінів, низькомолекулярних поліамідів, ди- і полікарбонових кислот та їх ангідридів, фенолформальдегідних смол тощо.

Використання епоксидних смол як полімерного в'язучого для формування захисних високоміцних композитних покриттів обумовлено їх низькою лінійною усадкою (менше 2 %), відсутністю низькомолекулярних продуктів тверднення; високою адгезією (перевищує адгезію більшості інших смол), можливістю отримання епоксидних смол у твердому або низьков'язкому вихідному стані (дозволяє використовувати різноманітні технологічні прийоми), високими механічними та електричними характеристиками епоксиолімерів в широкому температурному інтервалі, можливістю отримання виробів і конструкцій; високою водо- і хімічною стійкістю.

Для тверднення епоксидних композицій застосовано поліетиленполіамін – ПЕПА (ТУ 6-02-594-70). Твердник ПЕПА призначений для структурування епоксидних смол за кімнатної та понижених температур в умовах підвищеної вологості. Основні фізико-хімічні властивості епоксидної смоли та твердника представлені в табл. 5.1.

Таблиця 5.1

Фізико-хімічні властивості смоли марки ЕД-20 та твердника ПЕПА

Показник	Значення показника	
	ЕД-20	ПЕПА
Густина, г/см ³	1,16-1,20	0,95-1,05

Молекулярна маса	390-430	230-250
Вміст епоксидних груп, %	20,0-22,0	–
Вміст летких речовин, %	0,8	–
Умовна в'язкість за кульковим віскозиметром за температури 25 °С, с	65	–
Динамічна в'язкість за температури 25 °С, Па·с	12-25	–
Вміст загального хлору, %	0,8	–
Вміст іону хлору	0,005	–
Масова доля загального азоту, %	–	30
Вміст гідроксильних груп	1,7	–
Вміст води	–	2

В роботі як наповнювачі епоксикомпозитних покриттів використано багатофункціональні компоненти.

Титан (IV) оксид (TiO_2) є білим аморфним негігроскопічним порошком без смаку та запаху (ГОСТ 19807). Функціональні можливості титан (IV) оксиду в значній мірі залежать від ступеня дисперсності матеріалу, морфології та кристалічної будови його частинок [114]. Температура плавлення становить 1855 °С, густина 4,235 г/см³. Порошок титан (IV) оксиду практично не розчиняється в розведених мінеральних кислотах (крім плавикової), розбавлених розчинах лугів, органічних розчинниках і воді; розчиняється у фтористоводневій кислоті та гарячій концентрованій сульфатній кислоті. Завдяки високому значенню показника заломлення має світлорозсіювальні властивості [115]. Фракція порошку становить 5-10 мкм. Основні характеристики оксиду (IV) титану подано в таблиці 5.2.

Таблиця 5.2

Основні характеристики оксиду (IV) титану

№	Показники	Значення
1	Вміст TiO_2	95,8
2	Леткі речовини за температури 105 °С, %	0,21
3	Кислотність, рН	7,3
4	Залишок на ситі 0,045 мм, %	0,01
5	Питомий опір, Ом·см	16500

6	Масляне число, г/100 г	21,5
---	------------------------	------

Хром (III) оксид (Cr_2O_3) представляє собою дрібнодисперсний твердий тугоплавкий порошок зеленого кольору (ГОСТ 2912-79). Температура плавлення – 2435°C , температура кипіння – близько 4000°C , густина – $5,21\text{ г/см}^3$. Має високу світло-, термо-, атмосферостійкість та стійкість до дії агресивних газів. Хром (III) оксид нерозчинний у воді, важко розчинний у кислотах та лугах, легко окислюється розплавленими окисниками (нітратами, перхлорату), повітрям у присутності лугів, гарячими розчинами деяких окисників. Має твердість корунду, дряпає кварц. Фракція використаного порошку оксиду хрому становить 5-15 мкм [116].

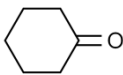
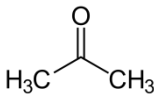
Алюміній оксид (Al_2O_3) представляє собою тугоплавкий порошок білого кольору (ТУ 6-09-426-75). Кристали алюміній оксиду мають високу хімічну стійкість, нерозчинні у воді. Оксид алюмінію є малоактивною сполукою: не взаємодіє з водою, розведеними кислотами та лугами. Температура плавлення 2044°C , температура кипіння 2980°C , густина $3,97\text{ г/см}^3$. За твердістю кристали оксиду алюмінію близькі до алмазу. Фракція порошку становить 60-80 мкм.

Циклогексанон технічний ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$) являє собою безбарвну маслянисту рідину з запахом ацетону, є органічною сполукою. Внаслідок окиснення повітрям, рідина набуває жовтого кольору. Циклогексанону властиві характерні хімічні властивості кетонів. За властивостями циклогексанон близький до метилетилкетону і ацетону. З повітрям пари циклогексанону здатні утворювати вибухонебезпечні суміші. Використовують його як розчинник ацетатів, смол, нітратів, полівінілхлориду, воску, жирів, олій. Фізико-хімічні властивості циклогексанону та інших розчинників подано в таблиці 5.3.

Таблиця 5.3

Фізико-хімічні властивості розчинників

Найменування показників	Норма по ТУ		
	Розчинник 647	Циклогексанон	Ацетон

Хімічний склад	Суміш толуолу – 41,3 %; бутилацетату – 29,8 %; етилацетату – 21,2 %; бутилового спирту – 7,7 %.		
Летючість по етиловому ефіру	8 – 12		
Зовнішній вигляд	Однорідна, безбарвна, прозора рідина	Однорідна, безбарвна, прозора рідина	Однорідна, безбарвна, прозора рідина
Температура спалаху, °С	9	40	-18
Температура кипіння, °С	59	155,6	56
Температура плавлення, °С	-95	-40	-99
Масова доля води по Фішеру, %, не більше	0,6	0,05	0,5
Густина, г/см ³ (при 20°С)	0,87	0,94	0,79

Полівінілхлорид (ПВХ) $[-\text{CH}_2-\text{CHCl}-]_n$ являє собою порошок білого кольору, що складається з 57 % зв'язаного хлору і з 43 % етилену. ПВХ відноситься до групи термопластичних полімерів. ПВХ має високу хімічну стійкість до лугів, розчинників, багатьох кислот і мінеральних мастил. На повітрі не горить, має низьку морозостійкість (-15 °С). Істотним недоліком є низька теплостійкість ПВХ (65 °С). Вироби на основі ПВХ вирізняються особливо високою атмосферною стійкістю, вологостійкістю, механічною міцністю, зносостійкістю та довговічністю, хорошимими діелектричними властивостями. Властивості ПВХ подано в таблиці 5.4.

Властивості полівінілхлориду

Показник	Норма
Зовнішній вигляд	порошок білого кольору
Молярна маса, г·моль ⁻¹	62,5
Густина, г/см ³	1,35-1,43
Температура плавлення, °С	100-260 °С

Полівініловий спирт $[C_2H_4O]_n$ – штучний, водорозчинний, термопластичний полімер. Синтез полівінілового спирту здійснюється реакцією лужного (кислотного) гідролізу складних полівінілових ефірів. Основною сировиною для отримання полівінілового спирту служить полівінілацетат. Температура плавлення становить 200 °С, густина – 1190 кг/см³.

Методи досліджень фізико-механічних властивостей епоксикомпозитних матеріалів. Для забезпечення високої конструкційної міцності та визначення впливу температур використано механічні, теплофізичні та хімічні методи досліджень та методи визначення ступеня структурування епоксикомпозитних систем.

Границю адгезійної міцності за нормального відриву визначали за ГОСТ 14759-69. Досліджуваний матеріал наносили на торцеву поверхню металевих стержнів з конічним виступом у місці захватів. Дослідження проводили на розривній машині марки УММ-5 із швидкістю переміщення нижньої траверси 2 мм/хв [117, 118].

Межу адгезійної міцності визначали за формулою:

$$\sigma_a = \frac{P}{S}, \quad (5.1)$$

де P – навантаження, за якого відбулось руйнування клейового з'єднання, Н;

S – площа клейового з'єднання, см².

Границю міцності при стисненні визначали за ГОСТ 4651-82 [117-119]. Зразки у формі циліндрів діаметром $10 \pm 0,5$ і висотою 15 мм піддавали стисненню за рівномірно зростаючого зусилля з швидкістю наближення площинок 2 мм/хв.

Внутрішні напруження визначали консольним методом за ГОСТ 13036-67 [119-121]. Метод базується на вимірюванні відхилення від

початкового положення вільного кінця консольно закріпленої пружної металевої пластини.

Покриття наносили на пластинку-основу з пружної сталі з відомими фізико-механічними характеристиками розміром 80×15 мм, товщиною 0,25-0,3 мм.

Ударну міцність епоксикомпозитних покриттів визначено згідно методики ГОСТ 4765-73, яка полягає у кількісному визначенні енергії удару, необхідної для наскрізного пошкодження захисних покриттів під час падіння з певної висоти ударника з наконечником каліброваного розміру ($d = 8$ мм). Покриття наносили на сталеві пластини розміром 200×200 мм товщиною 250-500 мкм [122, 123].

Для визначення ударної міцності захисних покриттів застосовано установку, схема якої зображена на рис. 5.1.

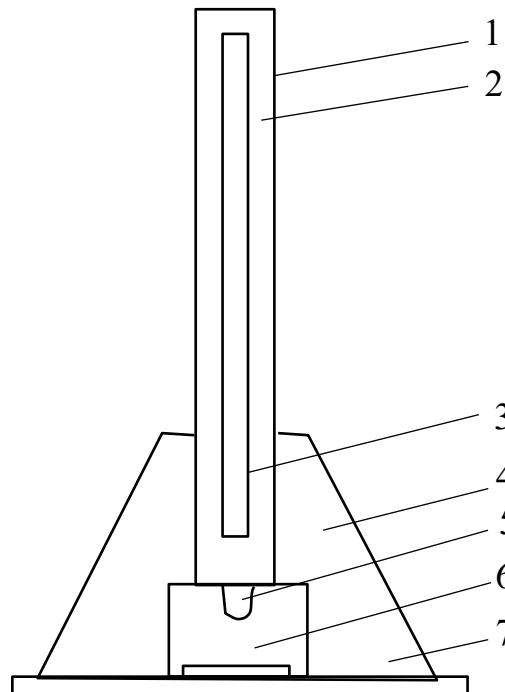


Рис. 5.1. Схема установки для досліджень на ударну міцність: 1 – направляюча частина; 2 – шкала; 3 – змінний вантаж; 4 – опора; 5 – бійник; 6 – досліджуваний зразок; 7 – опорна плита

Ударну в'язкість визначали методом Шарпі ГОСТ 9454-78. Метод базується на випробуванні, при якому зразок, що лежить на двох опорах, зазнає удару маятника, причому лінія удару знаходиться посередині між опорами і безпосередньо навпроти надрізу у випадку зразків із надрізом. Випробування на ударний згин проводять на

маятникових копрах ГОСТ 10708-82 [117, 118]. Досліджуваний зразок має такі розміри $10 \times 10 \times 60$ мм.

Ступінь тверднення матеріалів і покриттів визначали за вмістом гель-золь-фракції. Метод заснований на здатності частини матеріалу (плівки), не зв'язаної в полімерну сітку, вимиватися органічним розчинником в екстракторі Сокслета, який працював в автоматичному режимі [117, 120, 123].

Екстракцію зразків у формі пластин розміром 40×70 мм товщиною до 0,5 мм проводили в толуолі протягом 8 год з наступним сушінням за температури 393 К до постійної маси. Масу зразків до і після екстракції визначали на аналітичних лабораторних вагах з точністю до 0,0001 г.

Методи визначення термічної, абразивної, хімічної та атмосферної стійкості. Для дослідження впливу природи в'язучого і наповнювача на термічні перетворення композитів застосовували метод термогравіметричного аналізу, використовуючи дериватограф «Thermoscan-2».

Метод термогравіметричного аналізу полягає у вимірі втрат ваги зразком у міру його безперервного нагрівання, за якого відбуваються фазові переходи і хімічні реакції в полімерному матеріалі. Таким чином одержують термогравіметричні залежності $m(T)$. Сучасні дослідження теплових ефектів ґрунтуються на диференціальній (дериватній) термогравіметрії.

Дослідження проводили у температурному діапазоні $\Delta T = 298$ -773 К, використовуючи кварцові тиглі для зразків об'ємом $V = 0,5$ см³. Під час дослідження швидкість підйому температури становила $v = 5$ К/хв, причому як еталонну речовину використовували Al_2O_3 ($m = 0,5$ г), наважка досліджуваного зразка становила – $m = 0,3$ г. Похибка визначення температури становила $\Delta T = \pm 1$ К. Точність визначення теплових ефектів – 3 Дж/г. Точність визначення зміни ваги зразка – $\Delta m = 0,02$ г. Зразки в процесі проведення дериватографічного аналізу нагрівали до температури 773 К.

Випробування на стійкість до абразивного зношування проводили на машині тертя, яка використовується для порівняльної оцінки зносостійкості матеріалів і покриттів при терті в присутності вільного абразиву. В якості абразиву використовували кварцовий пісок (SiO_2) зернистістю 120-160 мкм. Знос вимірювали ваговим методом з

точністю 0,0001 г. Перед зважуванням зразки знежирювали і просушували.

Дослідження водопоглинання та хімічної стійкості [119, 120] отриманих матеріалів проводили наступним чином: зразки розміром 60×10×10 мм поміщали у воду та 10 % розчини H₂SO₄, HNO₃, HCl, NaCl, NaOH. Зразки зважували до і після витримки в агресивному середовищі на аналітичних вагах марки WPS 110/C/1 з точністю до 0,0001 г. Методика проведення дослідження полягала в наступному. У колбу вносять 50 мл досліджуваного розчину та наважку адсорбенту. Через певний проміжок часу (24, 68, 120 год) зразки виймали та поміщали на паперовий фільтр. Зразки разом із фільтром поміщали у сушильну шафу за температури 80-100 °С.

Дослідження атмосферної стійкості проводили шляхом впливу атмосферних погодніх умов на полімеркомпозитні покриття. Зважування зразків проводили після 720 годин досліджень.

Визначення впливу змінних температур на стійкість епоксикомпозитних покриттів. Визначення ступеня розтріскування епоксикомпозитних покриттів під впливом знакозмінних температур полягало в оцінці довжини, ширини та глибини тріщин за п'ятибальною системою та визначенню типу тріщин за еталоном згідно класифікації розробленої в роботах [119, 120]. Епоксикомпозитну композицію розбавляли ацетоном до в'язкості 20 с по віскозиметру ВЗ-246 та наносили методом пневматичного розпилення на металеві пластини із алюмінієвого сплаву розміром 150x70x1,0 мм. Кожен шар покриття структурували за температури 373 К протягом 30 хв. Цикл досліджень полягав в тому, що структуровані покриття 2 год витримували за кімнатної температури, далі за температури 333 К протягом 30 хвилин у сушильній шафі після чого піддавали впливу від'ємних температур в холодильній камері ТКС 11 за температури – 233 К протягом 1 год, далі 15 хв за кімнатної температури. Всього було проведено 20 циклів досліджень.

Дослідження макро- та мікроструктури. Дослідження макро- та мікроструктури матеріалу проводили на оптичному мікроскопі МБС-9 за збільшення (×30) та металографічному мікроскопі МИМ-10 (×100-600). Дослідження загального характеру структури всієї поверхні зразків полімеркомпозитів за малих збільшень та детальне вивчення

ділянки поверхні за великих проводили на растровому електронному мікроскопі (PEM-106 И) за збільшення ($\times 100-1000$).

ІЧ-спектри реєстрували на спектрофотометрі марки «IRAffinity-1» (Японія) у ділянці частот $400-4000 \text{ см}^{-1}$ однопроменевим методом у відбитому світлі. Розгортку спектру за хвильовими числами $\lambda^{-1} = \nu$ здійснювали на діаграмі у межах 225 мм у діапазоні вибраних частот. Хвильові числа визначали за допомогою комп'ютерної програми IRsolution. Похибка при визначенні хвильового числа $\nu = \pm 0,01 \text{ см}^{-1}$, визначення точності розташування піку $\pm 0,125 \text{ см}^{-1}$. Фотометрична точність становила $\pm 0,2 \%$ при програмному управлінні щільною і тривалістю інтегрування – $t = 10 \text{ с}$. Крок інтегрування – $\Delta\lambda = 4 \text{ см}^{-1}$. Матеріал попередньо висушували при температурі $T = 373 \pm 2 \text{ К}$ впродовж часу $t = 20 \text{ хв}$, перемішували у агатовій ступці з порошком KBr, а далі на гідравлічному пресі із зусиллям $F = 20 \text{ МПа}$ формували зразки за співвідношення: досліджуваний матеріал – 1 мг , KBr – 300 мг .

Фрактограми зламу досліджували на скануючому електронному мікроскопі SUPERPROBE 733 (фірми JEOL, Японія) за прискорюючої напруги 25 кВ . Перед зняттям реплік мікрошліфи вивчались за допомогою оптичного мікроскопа, під час чого на поверхні помічались характерні місця.

Методи формування епоксикомпозитних зразків та обробки композицій. Залежно від об'єму зразків розраховували кількісний вміст інгредієнтів у масових частинах на 100 мас. ч. епоксидної смоли ЕД-20. Формування композиції починалося із механічного вимішування попередньо просушених наповнювачів з епоксидною смолою та твердником у вибраному стехіометричному співвідношенні. Сформовану композицію наносили на підготовлену поверхню або заливали у спеціальні форми. Поверхню епоксикомпозитних зразків попередньо обробляли абразивом для досягнення необхідної шорсткості і знежирювали ацетоном.

Початкове тверднення епоксикомпозитних зразків тривало $5-6 \text{ хв}$ за температури $30-40 \text{ }^\circ\text{C}$, надалі 20 хв за температури $65-70 \text{ }^\circ\text{C}$. Для уникнення високих залишкових напружень для зразків застосовано ступінчастий режим термічної обробки: 30 хв за температури 100° C , 2 год – 140° C .

Обробку ультразвуком здійснювали в контейнері лабораторної установки в середовищі води за частоти 20 кГц . Підготовлену

композицію у посудині розміром 6x4 см розташовували на відстані 10 мм від джерела ультразвукових хвиль. Тривалість обробки складала 5 – 10 хв.

Для вивчення впливу магнітної обробки використано постійне магнітне поле. Обробку здійснювали в повітряному середовищі. Тривалість обробки складала 5 – 10 хв.

Математична обробка результатів. Основними статистичними характеристиками, які використовували для первинної обробки даних, є середнє арифметичне значення M , середнє квадратичне відхилення σ та коефіцієнт варіації ω .

$$M = \frac{\sum X}{n}, \quad (5.2)$$

де $\sum X$ – сума окремих вимірювань;

n – число вимірювань.

Межі відхилень величин характеризує середньоквадратичне відхилення σ :

$$\sigma = \pm \sqrt{\frac{\sum X^2}{n-1}}, \quad (5.3)$$

де $\sum X^2$ – сума квадратів відхилення всіх варіантів від середнього арифметичного.

Коефіцієнт варіації визначали за формулою:

$$\omega = \pm \frac{\sigma}{I} \cdot 100. \quad (5.4)$$

Мінімальну кількість дослідів [118, 124] N при багачинному експерименті визначали за формулою:

$$N = 2^k, \quad (5.5)$$

де k – кількість факторів.

Побудова плану експерименту полягало у виборі рівнів факторів, які формують матрицю планування (табл. 2.3).

Для зручності запису умов експерименту і обробки експериментальних даних рівні факторів кодують. В кодованому вигляді верхній рівень позначають $+1$, нижній -1 , а основний 0 . Кодоване значення фактора x_i визначали за формулою:

$$x_i = \frac{\tilde{x}_i - \tilde{x}_i^0}{\varepsilon_i}, \quad (5.6)$$

де \tilde{x}_i – натуральне значення i -го фактора;

\tilde{x}_i^0 – натуральне значення основного рівня i -го фактора;
 ε_i – інтервал варіювання i -го фактора.

Повний факторний експеримент типу 2^k дозволяє описати процес поліномом першого порядку у вигляді:

$$y = b_0 + \sum_{i=1}^k b_i x_i + \sum_{i \neq p}^k b_{ip} x_i x_p, \quad (5.7)$$

де: y – параметр оптимізації;
 b_0 – вільний член рівняння регресії;
 i, p – номери факторів;
 x_i – фактори;
 b_i – коефіцієнти лінійної взаємодії;
 b_{ip} – коефіцієнти парної взаємодії.

Для кожного рядка матриці планування за результатами n -паралельних дослідів знаходили \bar{y}_γ – середнє арифметичне значення параметра оптимізації:

$$\bar{y}_\gamma = \frac{1}{n} \sum_{u=1}^n y_{\gamma u}, \quad (5.8)$$

де γ – номер рядка або досліду в матриці планування;
 n – кількість паралельних дослідів;
 u – номер паралельного досліду;
 $y_{\gamma u}$ – значення параметра оптимізації в u -му паралельному досліді γ -го рядка матриці.

З метою оцінки відхилень параметра оптимізації від його середнього значення для кожного рядка матриці планування визначали міжрядну дисперсію S_i^2 досліду за даними n -паралельних дослідів:

$$S_i^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{u=1}^n (y_{\gamma u} - \bar{y}_\gamma)^2. \quad (5.9)$$

Помилку досліду S_γ визначали за формулою:

$$S_\gamma = +\sqrt{S_\gamma^2}. \quad (5.10)$$

Перевірку однорідності дисперсій проводили з допомогою критерію Кохрена. Цей критерій використовують для випадку, коли число дисперсій більше двох і у всіх точках є однакове число паралельних дослідів. При цьому з всіх міжрядних дисперсій знаходили найбільшу S_{\max}^2 , яку ділять на суму всіх дисперсій. G -

критерій Кохрена – це відношення максимальної дисперсії S_{\max}^2 до суми всіх міжрядних дисперсій S_i^2 :

$$G = \frac{S_{\max}^2}{\sum_1^N S_i^2}. \quad (5.11)$$

З цим критерієм пов'язані числа степенів вільності $f_1=n-1$ і $f_2=N$. Гіпотеза однорідності підтверджується, якщо експериментальне значення критерію Кохрена G_p не перевищувало табличне значення G_T , тобто $G_p < G_T$.

Якщо міжрядні дисперсії однорідні, тоді дисперсію відтворюваності S_y^2 визначали за формулою:

$$S_y^2 = \frac{1}{N} \sum_{\gamma=1}^N S_{\gamma}^2, \quad (5.12)$$

З оцінкою дисперсій відтворюваності пов'язана кількість степенів вільності системи $f = N(n-1)$.

За результатами експерименту визначали коефіцієнти моделі. Вільний член b_0 вираховували за формулою:

$$b_0 = \frac{1}{N} \sum_{\gamma=1}^N \bar{y}_{\gamma}. \quad (5.13)$$

Коефіцієнти регресії, які характеризують лінійні ефекти, визначали:

$$b_i = \frac{1}{N} \sum_{\gamma=1}^N x_{i\gamma} y_{\gamma}, \quad (5.14)$$

Коефіцієнти регресії, які характеризують ефекти парної взаємодії, визначали:

$$b_{il} = \frac{1}{N} \sum_{\gamma=1}^N x_{i\gamma} x_{l\gamma} y_{\gamma}, \quad (5.15)$$

де $x_{i\gamma}$, $x_{l\gamma}$ – кодовані значення (± 1) факторів i та l в γ -му досліді;

y_{γ} – значення параметра оптимізації в γ -му досліді.

Перевірку значимості коефіцієнтів проводили з допомогою t -критерію Стюдента. При перевірці значимості коефіцієнтів обчислюють дисперсії коефіцієнтів регресії. Дисперсію $S^2\{b_i\}$ i -го коефіцієнта визначали за формулою:

$$S^2\{b_i\} = \frac{S_y^2}{nN}. \quad (5.16)$$

Помилку в визначенні i -го коефіцієнта регресії обчислювали за формулою:

$$S\{b_i\} = +\sqrt{S^2\{b_i\}} \quad (5.17)$$

Розрахункове значення критерію Стюдента t_p визначали за формулою:

$$t_p = \frac{|b_i|}{S\{b_i\}} \quad (5.18)$$

і порівнювали його з t_T – табличним значенням критерію при прийнятому рівні значимості і числу степенів вільності f , за яким визначалась дисперсія S^2_y . Коефіцієнт є значимим, якщо $t_p > t_T$. Критерій Стюдента t обчислюють для кожного коефіцієнта регресії. Статично не значимі коефіцієнти виключали з рівняння.

Після розрахунку коефіцієнтів моделі і перевірки їх значимості визначали дисперсію адекватності $S^2_{ад}$:

$$S^2_{ад} = \frac{n \sum_{\gamma=1}^N (\bar{y}_\gamma - \hat{y}_\gamma)^2}{z} \quad (5.19)$$

де \hat{y}_γ – значення параметра оптимізації, обчислене по моделі для умов γ -го дослідження;

z – число степенів вільності;

де k – число факторів.

Останнім етапом обробки результатів експерименту є перевірка гіпотези адекватності знайденої моделі за критерієм Фішера F_p :

$$F_p = \frac{S^2_{ад}}{S^2_y} \quad (5.20)$$

Якщо значення $F_p < F_T$ для прийнятого рівня значимості і відповідних чисел степенів вільності, тоді модель вважають адекватною. При $F_p > F_T$ гіпотеза адекватності відхиляється.

Якщо лінійна модель адекватна, тоді переходять до методу крутого сходження по поверхні відгуку. Найкоротший шлях до оптимуму – рух по градієнту. Максимальну величину кроку вибирають для одного фактора, а для інших його розраховують за формулою:

$$\Delta_i = \Delta_p \frac{b_i \varepsilon_i}{b_p \varepsilon_p} \quad (5.21)$$

де Δ_p – вибраний крок руху для фактора p ;

Δ_i – крок руху для i -го фактора;

$\varepsilon_i, \varepsilon_p$ – інтервали варіювання i -го та p -го факторів.

ОСНОВНІ ВИСНОВКИ І НАУКОВІ РЕЗУЛЬТАТИ

1. Встановлено, що епоксиполімерні зразки з оптимальною товщиною (3-7 мм) мають вищу у 3,1-3,4 ударну в'язкість при їх структуруванні за більш високої температури (60 °С) протягом 25 хв, оскільки за вищої температури відбувається активізація процесу з утворенням оптимальної кількості хімічних зв'язків між активними групами епоксидного в'язучого. Відповідно, структурування покриттів більшої товщини потребує застосування нижчої температури 50°С, а структурування тонких виробів (0,5-1 мм) доцільно здійснювати за температури 70 °С, оскільки в покритті більшої товщини відбувається симбатна інтеграція зовнішньої теплової енергії та генерованої енергії, що виникла внаслідок екзотермічної реакції структурування епоксиполімерної сітки. При цьому надлишок теплової енергії призводить до виникнення напруженого стану, а у тонких покриттях тепла енергія підводиться в основному ззовні, що дозволяє структурувати систему за вищої температури.

2. Встановлено, що введення порошку титан (IV) оксиду до складу епоксиполімерної матриці забезпечує підвищення на 15-30 % механічних характеристик, порівняно з порошком оксиду хрому, що пов'язано із здатністю частинок порошку титан (IV) оксиду утворювати додаткові міжмолекулярні зв'язки з макромолекулами епоксидної матриці. Оптимальний вміст порошку оксиду титану в епоксиполімерній матриці складає 6 мас.ч., в результаті чого відбувається формування епоксикомпозитного матеріалу з найвищими значеннями адгезійної міцності, міцності при стисканні, ударної в'язкості та ступеня структурування в дослідженому інтервалі наповнення системи. Епоксикомпозити з нижчим вмістом даного порошку не забезпечують утворення достатньої кількості хімічних зв'язків, а за умови вищого вмісту відбувається агломерація частинок, що призводить до формування дефектної структури із збільшенням концентраторів напружень.

3. Ультразвукова обробка композицій забезпечує зростання адгезійної міцності на 13-15 % та границі міцності при стисканні на 7-9 % епоксикомпозитів, що містять дрібнодисперсні наповнювачі, оскільки високочастотні коливання сприяють руйнуванню агломератів частинок з високою поверхневою енергією. В ненаповнених епоксиполімерах під впливом ультразвуку відбувається коливання

сегментів макромолекул епоксидної смоли та твердника, що інтенсифікує процес утворення хімічних зв'язків. Однак, у випадку тривалої обробки понад 10 хв відбувається зростання величини залишкових напружень, і відповідно, погіршення механічних характеристик епоксиполімерів.

4. Методом математичного планування експерименту отримано математичну модель, яка дозволяє здійснювати розрахунки із визначення оптимального складу епоксикомпозитного матеріалу для формування експлуатаційного шару захисного покриття, що в зоні оптимуму містить 6 мас. ч. високодисперсного порошку титан (IV) оксиду, 15 мас. ч. порошку полівінілхлориду, розчиненого в 3 мас. ч. циклогексанону.

5. Введення високодисперсного порошку титан (IV) оксиду призводить до утворення більшої кількості вузлів зшивання полімерного матеріалу $-N-N-$, $-O-N-$, $-C-N-$ та валентних коливань $-C-C-$, $-C-O-$, $-C-N-$ групами, що визначено методом інфрачервоної спектроскопії. Зниження оптичної густини епоксиполімерів, що містять розчин полівінілхлориду вказує на повніше утворення кількості зв'язків зшивання епоксиполімерного матеріалу. Частоти епоксикомпозиту модифікованого полівінілхлоридом та наповненого порошком титан (IV) оксиду вказують на наявність значної кількості $-CH_2-$, $-CO-$, $-CN-$ валентних, $-CH-$, $-NH-$ маятникових та $-OH-$, $-SH-$ деформаційних коливань, метилен $-CH_2-$, метил CH_3-C груп в матеріалі, що викликано вмістом модифікуючої добавки (полівінілхлориду) та активного наповнювача з великою кількістю вільних радикалів.

6. Розроблено технологію модифікування епоксидного в'язучого шляхом суміщення композиції епоксидної смоли з модифікуючою добавкою, яка являє собою розчин полівінілхлориду в циклогексаноні, приготований за температури 30 °C протягом 20 хв. Дана модифікуюча добавка дозволяє формувати експлуатаційний шар захисного покриття з високою стійкістю до циклічної зміни температури завдяки утворенню взаємопроникаючих полімерних сіток.

7. Застосування порошку титан (IV) оксиду в розчині полівінілхлориду з витримкою за температури 30 °C протягом 5 хв забезпечує апретування поверхні частинок наповнювача, що дозволяє формувати експлуатаційний шар, який характеризується високою

кількістю хімічних зв'язків та здатністю поглинати механічні та теплові навантаження.

Наукова новизна одержаних результатів:

1. Вперше встановлено, що введення в оптимальній кількості полівінілхлориду, розчиненого циклогексаном, призводить до підвищення адгезійної міцності та ударної в'язкості епоксиполімерів за рахунок формування взаємопроникаючих полімерних сіток та утворення хімічних зв'язків між макромолекулами компонентів.

2. Вперше встановлено, що апретування розчином полівінілхлориду порошку титан (IV) оксиду забезпечує утворення на поверхні частинок додаткових хімічних зв'язків з активними групами макромолекул полівінілхлориду.

3. Вперше встановлено, що інтенсивне структурування полімеркомпозитів у тепловому полі необхідно проводити з врахуванням розмірних параметрів сформованих покриттів, що пов'язано з акумулюванням теплової енергії в об'ємі матеріалу, яка визначає ступінь напруженого стану системи.

4. Вперше встановлено, що оптимальна тривалість ультразвукової обробки композицій, наповнених порошком титан (IV) оксиду та модифікованих полівінілхлоридом, забезпечує підвищення механічних характеристик епоксикомпозитів за рахунок інтенсифікації фізико-хімічних процесів та зниження дефектності структури епоксикомпозитів.

5. Вперше встановлено, що модифікація структури епоксикомпозитів розчином полівінілхлориду забезпечує підвищення стійкості матеріалу до впливу циклічної зміни температури, що пов'язано з формуванням гнучких взаємопроникаючих полімерних сіток епоксикомпозиту, які здатні пружно деформуватись без руйнування хімічних зв'язків.

6. Вперше визначено вплив послідовності процесу компонування інгредієнтів на формування щільної структури епоксикомпозитних покриттів, що містять апретовані частинки наповнювача, за рахунок направленої ініціювання утворення максимальної кількості зв'язків між активними групами компонентів композиції.

Практичне значення роботи

На основі експериментальних досліджень і аналізу отриманих результатів розроблено нові захисні епоксикомпозитні покриття, які захищені відповідними патентами. В результаті порівняльної оцінки властивостей розроблених матеріалів визначено переваги над

світовими та вітчизняними аналогами. Розроблено технологію модифікування та інтенсивного структурування захисних багатошарових епоксикомпозитних покриттів, наповнених високодисперсними частинками оксидів металів з обробкою композиції ультразвуком. Визначено склад адгезійного шару, наповненого високодисперсним порошком хром (III) оксиду, що забезпечує високу адгезійну міцність між поверхнею лопатки та зовнішнім експлуатаційним шаром. Оптимізовано склад експлуатаційного шару, наповненого апретованим високодисперсним порошком титан (IV) оксиду, що має високу стійкість до циклічної зміни температури, впливу агресивних середовищ та впливу абразивних частинок, що рухаються у потоці.

Впровадження розроблених епоксикомпозитних покриттів з високими фізико-механічними та експлуатаційними характеристиками для захисту лопаток вхідного направляючого апарату реактивного двигуна літака від впливу абразивних частинок та корозії проведено на підприємстві ДП «Луцький ремонтний завод «Мотор» м. Луцька.

Теоретичні та практичні результати досліджень використані в навчальному процесі при викладанні дисциплін “Матеріалознавство і технологія конструкційних матеріалів”, “Композити та дисперсні матеріали” та інших споріднених дисциплін при підготовці фахівців в Луцькому національному технічному університеті за спеціальністю 132 “Матеріалознавство”.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Corrosion protection of aluminum alloys and metal matrix composites by polymer coatings / S.Lin, H.Shih, F.Mansfeld // Corrosion Science. – Volume 33, Issue 9, September 1992, Pages 1331-1349.
2. Corrosion protection of aluminium by a cathaphoretic epoxy coating / V.B. Miskovic-Stankovic, M.R.Stanica, D.M.Drazicb // Progress in Organic Coatings. – Volume 36, Issues 1-2, 1999, Pages 53-63.
3. Пономарьов І.С. Отримання твердих захисних покриттів алюмінієвих сплавів високочастотним мікроплазмовим оксидуванням / І.С. Пономарьов, Е.А Кривоносова. – Перм, 2015.
4. Особливості фарбування алюмінієвих виробів [Електронний ресурс] – Режим доступу до ресурсу: <https://www.pp.kh.ua/ppaluminiuma/>.
5. Переваги виробів з анодованого алюмінію [Електронний ресурс] – Режим доступу до ресурсу: <http://www.ural.ru/news/press/2013/02/19/news-121169.html>.
6. Основні принципи захисту покриттями [Електронний ресурс] – Режим доступу до ресурсу: http://metallicheckiy-portal.ru/articles/zashita_ot_korrozii_metalla/aluminii/zashita_aluminiuma_pokritiami/1.
7. Пономарьов І.С., Кривоносова Е.А. Особливості процесу мікродугового оксидування алюмінієвих сплавів при роботі з типовими промисловими джерелами енергії / Сучасні проблеми науки та освіти. – 2014. – № 6.
8. Гальванічні покриття алюмінію та його сплавів [Електронний ресурс] – Режим доступу до ресурсу: <http://www.stroitelstvo-new.ru/metal/galvanicheskoe-pokrytie-alyuminiya.shtml>.
9. YABIN WANG. Polymeric Organo-Silane Coatings for Aluminum Alloy Corrosion Protection by Self-Assembled Method / Y. WANG, Y. LI, F. WANG. – 2012. – №9.
10. Миков Д.А. Гідрофобні складові для додаткового захисту алюмінієвих сплавів у паливних системах виробів авіатехніки / Д.А. Миков, А.Е. Кутирєв, В.А. Петрова. – 2015. – №9.
11. Corrosion protection with polyaniline and polypyrrole as anticorrosive additives for epoxy paint / E. Armelin, R. Pla, F. Lies, X., J.I. Iribarren, C. Aleman // Corrosion Science. – Volume 50, Issue 3, March 2008, Pages 721-728.
12. Modern Plastics Encyclopedia. New York: McGraw-Hill Companies Inc., 1999. – PP. 3-123.

13. Михайлин Ю.А. Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы на их основе // Полимерные материалы, 2005. – №4. С. 29-32.
14. Peng Q., Xiaodong A. Chemically and uniformly grafting carbon nanotubes onto carbon fibers by poly(amidoamine) for enhancing interfacial strength in carbon fiber composites // Journal of Material Chemistry. 2012. Vol. 22. P. 5928–5931.
15. Михайлин Ю.А. Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы. СПб.: Профессия, 2006. – С. 29-30.
16. Полимерные композиционные материалы. Свойства. Структура. Технологии / Под ред. А.А. Берлина. СПб.: Профессия, 2009. – 560 с.
17. Petrova G.N., Beider E.Ya. Construction materials based on reinforced thermoplastics Chemistry and Materials Science // Russian Journal of General Chemistry, 2011. Vol. 81. No. 5. – P. 1001-1007.
18. Polyaniline/epoxy coatings with good anti-corrosion properties / A.Talo, P.Passiniemi, O.Forsen, S.Ylasaari // Synthetic Metals. – Volume 85, Issues 1–3, 1997, Pages 1333-1334.
19. Evaluation of the corrosion resistance of an epoxy-polyamide coating containing different ratios of micaceous iron oxide/Al pigments / B.Nikraves, B.Ramezanzadeh, A.A.Sarabia, S.M.Kasiriha // Corrosion Science. – Volume 53, Issue 4, April 2011, Pages 1592-1603.
20. Analysis of corrosion products beneath an epoxy-amine varnish film / M.CBernard, S.Duval, S.Joiret, M.Keddam, F.Ropital, H.Takenoutia // Progress in Organic Coatings. – Volume 45, Issue 4, December 2002, Pages 399-404.
21. Ричардсон М. Промышленные полимерные композиционные материалы. – М.: Химия, 1980. 472 с.
22. Термопласты конструкционного назначения / Под ред. Е.Б. Тростянской. М.: Химия, 1975. 240 с.
23. Colin Walker. Polymer Coatings / Colin Walker. – 2002.
24. Покриття у приладобудуванні : монографія / В. С. Антонюк. Г.С. Тимчик, Ю.Ю. Бондаренко та ін. – Київ: НТУУ «КПІ». Вид-во «Політехніка», 2016. – 360 с.
25. Сополимерное покрытие контейнеров из алюминиевого сплава для пищевых продуктов и напитков [Электронный ресурс] – Режим доступа до ресурсу: <https://findpatent.ru/patent/223/2232649.html>.

26. Грязнов В.И., Петрова Г.Н., Юрков Г.Ю., Бузник В.М. Смесевые термоэластопласты со специальными свойствами // Авиационные материалы и технологии, 2014. №1. С. 25-29.

27. Mai Y.-W., Yu Z.-Z. Polymer nanocomposites. – CRC Press Boca Raton Boston New York Washington, DC, – 2006. – 613 p.

28. Полімерне покриття [Електронний ресурс] – Режим доступу до ресурсу.

29. Гусєва Е.А. Порошкові полімерні покриття як альтернативний спосіб захисту металів від корозії / Е.А. Гусєва, М.В. Константинова, – 2015. – №10. – С. 6.

30. Dai Z., Zhang B., Shi F., Li M., Zhang Z., Gu Y. Chemical interaction between carbon fibers and surface sizing // Journal of Applied Polymer Science. 2012. Vol. 124. P. 2127–2132.

31. Kurbanova R.V., Gahramanly J.N., Kakhramanov N.T., Mamadly U.M., Chernyavskaya N.A. Dressing the polymeric nanocomposite on the basis of polyethylene of low density and quartz. *Plasticheskie massy*. 2018;(5-6):37-40.

32. Способ получения полимерного покрытия на поверхности алюминия [Електронний ресурс] – Режим доступу до ресурсу: <https://findpatent.ru/patent/268/2685354.html>.

33. Пат. 34163 Україна, МПК С09D 4/00. Спосіб отримання епоксидного композитного покриття з підвищеними фізико-механічними властивостями / Букетов А.В., Стухляк П.Д., Добротвор І.Г., Шкодзінський О.К., Олійник М.І., Храпун В.П., Лірчук М.М., Каплун А.В.; заявник і патентовласник Тернопільський державний технічний університет імені Івана Пулюя – № u200804064; заявл. 31.03.08; опубл. 25.07.08, Бюл. № 14.

34. Пат. 35100 Україна, МПК С09D 163/00. Спосіб отримання модифікованого епоксикомпозитного покриття / Добротвор І.Г., Стухляк П.Д., Букетов А.В., Голотенко С.М., Мороз К.М.; заявник і патентовласник Тернопільський державний технічний університет імені Івана Пулюя – № u200806220; заявл. 12.05.08; опубл. 26.08.08, Бюл. № 16.

35. Пат. 36798 Україна, МПК С09D 163/00. Спосіб отримання модифікованого епоксикомпозитного покриття / Добротвор І.Г., Букетов А.В., Митник М.М., Шкодзінський О.К., Пастух О.А., Савчук П.П.; заявник і патентовласник Тернопільський державний технічний університет імені Івана Пулюя – № u200806268; заявл. 12.05.08; опубл. 10.11.08, Бюл. № 21.

36. Пат. 115183 Україна, МПК C09D 163/00. Спосіб отримання багатошарового епоксидного композитного покриття / Савчук П.П., Кашицький В.П., Малець В.М., Садова О.Л., Четвержук Т.І.; заявник і патентовласник Луцький національний технічний ун-т. – № u2016 09649; заявл. 19.09.16; опубл. 10.04.17, Бюл. № 7.

37. Електрична міцність епоксикомпозитних матеріалів з наповнювачами різної дисперсності та природи / А.В. Букетов, В.О. Скирденко, Л.Л. Моїсеєнко // Науковий вісник Херсонської держ. морс. акад., 2014. № 2 (11). – С. 141-149.

38. Electrophysical properties of composites based on the epoxy resin and expanded graphite / O.G. Sirenko, S.M. Makhno, O.M. Lisova, G.M. Gunya, P.P. Gorbyk // Chemistry, Physics and Technology of Surface, 2018. V. 9. N 4. P. 442-446.

39. Епоксидні смоли і композиційні матеріали на їх основі / М.І. Мартинюк, Г.О. Сіренко, Л.Я. Бойко // Вісник Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника. Серія Хімія. Випуск XVIII (2014). – С. 115-132.

40. Hosier I.L., Vaughan A.S., Swingler S.G. The Effects of Measuring Technique and Sample Preparation On The Breakdown Strength of Polyethylene // IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation / -2002. June. - Vol. 9. - No. 3. – PP. 353-361.

41. F. Jean-Marie Haussonne. Review of the Synthesis Methods for AlN // Materials and Manufacturing Processes, 1995. Vol. 10, No. 4, PP. 717-755.

42. Брандштеттер Ф. Тенденции и перспективы развития полимерных материалов // Полимерные материалы: изделия, оборудование, технологии. 2005. №5. – С. 2-4.

43. Суберляк О.В. Технологія переробки полімерних та композиційних матеріалів: підручник / О.В. Суберляк, П.І. Баштанік. – Львів: Вид-во "Растр-7", 2007. – 376 с.

44. Кербер М.Л., Виноградов В.М., Головкин Г.С. и др. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология. СПб.: Профессия, 2011. – С. 32-33.

45. Михайлин Ю.А. Конструкционные полимерные композиционные материалы. СПб.: Научные основы и технологии, 2010. – 822 с.

46. Берлин А.А., Вольфсон С.А., Ошмян В.Г., Ениколопов Н.С. Принципы создания композиционных полимерных материалов. М: Химия, 1990. – 238 с.

47. Петрова Г.Н., Бейдер Э.Я., Изотова Т.Ф., Малышенок С.В. Композиционные термопластичные материалы – способы получения и переработки // Энциклопедический справочник. 2013. №10. С. 10–17.
48. Бейдер Э.Я., Петрова Г.Н., Изотова Т.Ф., Гуреева Е.В. Композиционные термопластичные материалы и пенополиимиды // Труды ВИАМ. 2013. – №11.– Ст. 01.
49. Каблов Е.Н. Химия в авиационном материаловедении // Российский химический журнал. 2010. Т. LIV. №1. – С. 3-4.
50. Петрова Г.Н., Румянцева Т.В., Перфилова Д.Н. и др. Термоэластопласты – новый класс полимерных материалов // Авиационные материалы и технологии. 2010. №4. – С. 20-25.
51. Петрова Г.Н. Направленная модификация полисульфонов и создание на их основе литевых и композиционных материалов: автореф. дис. ... канд. техн. наук. М.: ВИАМ, 2011. – С. 10-27.
52. Петрова Г.Н., Бейдер Э.Я., Старостина И.В. Литевые термопласты для изделий авиационной техники // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2016. №7. – С. 21-29.
53. Бейдер Э.Я., Малышенок С.В., Петрова Г.Н. Композиционные термопластичные материалы – свойства и способы переработки // Пластические массы. 2013. №7. – С. 56-60.
54. Варшавский В.Я. Углеродные волокна. М.: ВИНТИ, 2005. – 498 с.
55. Гуняев Г.М., Каблов Е.Н., Алексагин В.М. Модифицирование конструкционных углепластиков углеродными наночастицами // Российский химический журнал, 2010. Т. LIV. №1. – С. 5-11.
56. Степашкин А.А., Чурков Д.Н. и др. Поверхностная обработка углеродных волокон // Материаловедение, 2013. №2. С. 44-50.
57. Бейдер Э.Я., Петрова Г.Н., Изотова Т.Ф., Барботько С.Л. Стеклопластики на термопластичной матрице // Труды ВИАМ. 2013. №7. Ст. 03.
58. Донецкий К.И., Хрульков А.В., Коган Д.И., Белинис П.Г., Лукьяненко Ю.В. Применение объемно-армирующих преформ для изготовления изделий из ПКМ // Авиационные материалы и технологии, 2013. – №1. С. 35-39.
59. Душин М.И., Хрульков А.В., Мухаметов Р.Р., Чурсова Л.В. Особенности изготовления изделий из ПКМ методом пропитки под

давлением //Авиационные материалы и технологии, 2012. №1. – С.18-26.

60. Каблов Е.Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года // Авиационные материалы и технологии, 2012. №5. – С. 7-17.

61. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // Авиационные материалы и технологии, 2015. №1 (34). – С. 3-33.

62. Бейдер Э.Я., Петрова Г.Н., Дыкун М.И. Аппретирование углеродных волокон-наполнителей термопластичных карбопластиков // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн, 2014. №10. – Ст. 03.

63. Комаров Г.А. Состояние, перспективы и проблемы применения ПКМ в технике // Полимерные материалы, 2009. №2. – С. 5-9.

64. Зеленский Э.С., Куперман А.М., Лебедева О.В. Армированные пластики на основе термопластичных связующих // Технология. Сер.: Конструкции из композиционных материалов, 1991. Вып. 1. – С. 10-21.

65. Берлин А.А., Пахомова Л.К. Полимерные матрицы для высокопрочных армированных композитов. Обзор // Высокомолекулярные соединения, 1990. Т. (А) 32. №7. – С. 1354-1370.

66. Перепелкин К.Е. Армирующие волокна и волокнистые полимерные композиты. М.: Научные основы и технологии, 2009. – 658 с.

67. Гуняев Г.М. Структура и свойства полимерных волокнистых композитов. М.: Химия, 1981. – 232 с.

68. Варшавский В.А. Углеродные волокна. М.: ВНИИТИ, 2005. – 498 с.

69. Фитцер Э., Дифендорф Р. и др. Углеродные волокна и углекомпозиаты. Пер. с англ. М.: Мир, 1988. – 336 с.

70. Гуняев Г.М., Гофин М.Я. Углерод-углеродные композиционные материалы // Авиационные материалы и технологии, 2013. №S1. – С. 62-90.

71. Довгяло В.А., Зиновьев С.Н., Померанцева К.П., Юркевич О.Р. О влиянии технологии препрегов на конструкционные свойства углепластиков // Доклады АН БССР, 1986. Т. 30. №3. – С. 237-239.

72. Лазарева Т.К., Ермакин С.Н., Костягина В.А. Проблемы создания композиционных материалов на основе конструкционных

термопластов // Успехи в химии и химической технологии, 2010. Т. 24. №4. – С. 58-63.

73. Колосова О.П., Ванін В.В., Колосов О.Є., Сівецький В.І. Ультразвукова обробка технологічної сировини полімерних композиційних матеріалів: навчальний посібник для підготовки аспірантів, які навчаються за спеціальністю «Галузеве машинобудування» / О.П. Колосова, В. В. Ванін, О. Є. Колосов, В.І. Сівецький. – К.: КПІ ім. І. Сікорського, 2017. – 188 с.

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

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

76. X.W. Ding, J. Wang, Q.F. Zhang, J. Fang. Influence of magnetic field on the properties of epoxy resin and its composites, 2000, Fuhe Cailiao Xuebao /Acta Materiae Compositae Sinica 17(4). – 38-42.

77. Research into parameters of magnetic treatment to modify the dispersefilled epoxy composite materials / V. Kartashov, D. Stukhlyak, O. Holotenko, I. Dobrotvor, A. Mikitishin, M. Mytnyk, V. Marukha, O. Skorokhod // Eastern-European journal of enterprise technologies Vol 4, No 12 (94), 2018.

78. Ultrasonic treatment of aramid fiber surface and its effect on the interface of aramid/epoxy composites / L. Liu, Y.D. Huang, Z.Q. Zhang, Z.X. Jiang, L.N. Wu // Applied Surface Science/ - Volume 254, Issue 9, 2008, – P. 2594-2599.

79. Influence of ultrasonic treatment on the characteristics of epoxy resin and the interfacial property of its carbon fiber composites / Y.D Huang, Lliu, J.Hqiub, L.Shao // Composites Science and Technology / - Volume 62, Issue 16, 2002, – P. 2153-2159.

80. Y.D. Huang, Z.Q. Zhang, Z.X. Jiang, L.N. Wu, Bardadym Yu., Sporyagin E. The influence of magnetic field on the structure and properties epoxy composites // IX International Research and Practice Conference «Nanotechnology and nanomaterials» NANO-2017. – Chernivtsi, 2017 – p. 129.

81. Bardadym Yu., Sporyagin E. The influence of electric field on the structure of polymer composites // 18 Міжнародна конференція студентів і аспірантів «Сучасні проблеми хімії». – Київ, 2017. – P. 152
82. Improving fracture toughness of epoxy resin composites by magnetic particles modified short glass fiber / J.J. Huang¹, C.G. Ma, S. Wang, T. Huang, C.F. Chen¹and, P.B. Dai // AEMCME 2019 IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. – 2019. – P.563.
83. O.E. Kolosov / Efficiency of Liquid Reactoplastic Composite Heterofrequency Ultrasonic Treatment // Chemical and Petroleum Engineering, 2014. – Volume 50. – P. 268-272.
84. O.E. Kolosov, V.E. Sivets'kii, O.S. Sakharov, and D.A. Sidorov “Physical models of ultrasonic action in liquid composite epoxy polymers. Part 2. A physical model of the process of heterofrequency ultrasonic cavitation,” *Nauk. Visti NTUU KPI*, No. 3, 110-114 (2012).
85. O.E. Kolosov, V.E. Sivets'kii, and Ye.M. Panov, Technology for the Production of Multi-component Epoxy Polymers with the Use of Directed Physicochemical Modification, NTUU KPI, Kiev (2010).
86. O.E. Kolosov, V.E. Sivets'kii, Ye.M. Panov, et al., Mathematical Modeling of Basic Processes in the Fabrication of Polymer Composite Materials with Use of Ultrasonic Modification, VD Edelweis, Kiev (2012).
87. . Букетов А.В. Властивості модифікованих ультразвуком епоксипластів : монографія / А.В. Букетов, П.Д. Стухляк, І.В. Чихіра; Херсон. держ. мор. ін-т, Терноп. нац. техн. ун-т ім. І. Пулюя. – Т. : Крок, 2011. – 201 с.
88. Вплив ультразвукової обробки на механічні і теплофізичні властивості епоксидних нанокмпозитів. А.В. Букетов, О.О. Сапронов, М.В. Браїло, В.Л. Алексенко. – Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 2013. – №5. – С. 126-132.
89. Influence of the Ultrasonic Treatment on the Mechanical and Thermal Properties of Epoxy Nanocomposites / A.V. Buketov, O.O. Saponov, M.V. Brailo & V.L. Aleksenko // *Materials Science V.* 49, PP. 696-702(2014).
90. A.V. Buketov, P.D. Stukhlyak, and I.V. Chykhira, Properties of Ultrasound-Modified Epoxy Layers [in Ukrainian], Krok, Ternopil (2011).
91. Malets V.M. Influence of physical fields up on adhesive strength of epoxy composite protective coatings in oil and gas sector / V.M. Malets, V.P. Kashytskyi // *Journal of hydro carbon power engineering.* – № 3 (1). – Ivano-Frankivsk, 2016. – P. 1-4.

92. Ultrasonic modification of aramid fiber-epoxy interface / L. Liu, Y.D. Huang, Z.Q. Zhang, B. Jiang, J. Nie. // *Applied polymer science*. – V. 81, Issue11. – 2001. – P. 2764-2768.
93. The ultrasound-based interfacial treatment of aramid fiber/epoxy composites / Huijuan Dong, Jian Wu, Guiying Wang, Zhigang Chen, Guangyu Zhang // *Applied polymer science*. – Volume113, Issue3. – 2009. – P. 1816-1821.
94. Чихіра І.В. Розробка епоксидних композитних матеріалів для покриттів, модифікованих ультразвуковим полем: дис... канд. техн. наук: 05.02.01 / Тернопільський держ. технічний ун-т ім. Івана Пулюя. – Т., 2007. – 206 с.
95. Модифікація структурних параметрів сітчастих полімерів під впливом магнітного поля // З.М. Сельменська, Ті. Онищенко, В.О. Дудяк С. / Секція технології поліграфічного виробництва і поліграфічних матеріалів. Наукові записки. 2000. – № 2. – С. 36-38.
96. Effect of Magnetic Treatment on the Structure and Properties of Aramid-Fiber-Reinforced Epoxy Plastics // Т. А. Manko, Е. А. Dzhur, F. P. Sanin & I. M. Ermolaev / *Mechanics of Composite Materials* V. 37, PP.171-174 (2001).
97. Bardadym Yu., Sporyagin E. The influence of the constant physical fields on structure of polymer composites with cadmium oxide and polyaniline // 7th International Conference Nanomaterials: Application and Properties. – Zatoka, 2017.
98. Віленський В.А., Керча Ю.Ю., Глієва Г.Е., Овсянкін В.А. Високомолекулярні сполучення. Сер. А. -2005. - 47, №12. – С. 2130-2139.
99. Кочервинский В.В. // *Высокомолекуляр. соединения. Сер. А.* -1991.- 33, № 10. – С. 2106-2114.
100. Букетов А.В., Стухляк П.Д., Кальба Є.М. Фізико-хімічні процеси при формуванні епоксикомпозитних матеріалів. – Тернопіль: Зб., 2005 – 182 с.
101. Савіна Ю.О. Магнітні, теплові та резонансні властивості квазіодновимірного гейзенбергівського магнетика β -TeVO₄. – Рукопис. Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.11 – магнетизм. – Фізико-технічний інститут низьких температур ім. Б.І. Веркіна НАН України, Харків, 2018.
102. Формування двошарових епоксикомпозитних покриттів під впливом фізичних полів / В.М. Малець, В.П. Кашицький // *Вісник*

Національного університету водного господарства та природокористування. Технічні науки, 2016. – Вип. 2. – С. 357-365.

103. Malets V.M. Modification by physical fields structure of epoxy composite which are filled with high disperse particle / V.M. Malets, V.P. Kashytskyi // International scientific periodical journal “International Scientific and Practical Conference “World science”. – Dubai, UAE, 2016. – No 7(11). – P. 15-20.

104. Malets V.M. Influence of physical fields upon adhesive strength of epoxy composite protective coatings in oil and gas sector/V.M. Malets, V.P. Kashytskyi // Journal of hydrocarbon power engineering. – Ivano-Frankivsk, 2016 – No 3(1). – P.1-4.

105. Examining the effect of physical fields on the adhesive strength of protective epoxy composite coatings / V. Kashytskyi, P. Savchuk, V. Malets, Y. Herasymiuk, S. Shcheglov. – Eastern-European Journal of Enterprise Technologies ISSN 1729-3774 3/12 (87), 2017.

106. Вплив постійного магнітного поля на структуру композитів на основі епоксидного полімеру та оксиду Fe (III) або Al (III) / В.Л. Демченко, В.І. Штомпель, В.О. Віленський, Ю.Ю Керча // Полімерний журнал, 2008. Вип. 30(4). – С. 302-310.

107. Карташов В.В. Дослідження дисперснонаповнених епоксидних композитів сформованих у змінному магнітному полі / Міжвузівський збірник Наукові нотатки. – Луцьк., 2014. – Випуск № 44. – С. 124-130.

108. Савчук П.П., Косторнов А.Г., Кашицький В.П. Вплив технологічних параметрів на властивості епоксидних композиційних матеріалів. – Вісник Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника. Серія “Хімія”. – № 6. – 2008. – С. 56-64.

109. Стухляк П.Д. Фізико-механічні властивості епоксидних композитів, оброблених змінним магнітним полем низької частоти / П.Д. Стухляк, В.В. Карташов // Розвідка та розробка нафтових і газових родовищ. – 2011. – №2. – С. 49-53.

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

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

112. The structuring of tribotechnical epoxy composite materials in the electromagnetic field / P.P. Savchuk, V.P. Kashytskyi, M.D. Melnychuk, O.L. Sadova, S.V. Myskovets // Functional Materials. – 2019, Volume 26, Issue 3. – P. 621-628.

113. НВЧ-обробка кремнійорганічного модифікатора в електромагнітному полі для епоксиполімерів / В.П. Кашицький, О.Л. Садова, О.О. Смолякін, О.М. Люшук // The 4th International scientific and practical conference “Science, society, education: topical issues and development prospects” (March 16-17, 2020). – SPC “Sci-conf.com.ua”, Kharkiv, Ukraine. – P 158-161.

114. Будова та морфологія частинок TiO_2 , одержаних рідкофазним гідролізом $TiCl_4$ / І.Ф. Миронюк, В.Л. Челядин, В.О. Коцюбинський, Л.І. Миронюк. – 2011. – №2.

115. Титан діоксид [Електронний ресурс] – Режим доступу до ресурсу: <https://www.pharmencyclopedia.com.ua/article/2205/titan-dioksid>.

116. Окис хрому [Електронний ресурс] – Режим доступу до ресурсу: http://www.plasma.com.ua/ua/chemistry/chemistry/chromium_oxide.html.

117. Карякина М.И. Лабораторный практикум по испытанию лакокрасочных материалов и покрытий – М.: Химия, 1977. – 234 с.

118. Кашицький В.П. Розробка захисних покриттів з підвищеною зносостійкістю на основі епоксидних композитів, модифікованих кремнійорганічним лаком КО-921: дис... канд. техн. наук: 05.02.01 / Луцький державний технічний університет. – Л., 2006. – 139 с.

119. Григорьев А.П. Лабораторный практикум по технологии пластических масс: В 2 ч. / А.П. Григорьев, О.Я. Федотова – М.: Высшая школа, 1977. – Ч. 2. – 264 с.

120. Карякина М.И. Испытание лакокрасочных материалов и покрытий. – М.: Химия, 1988. – 272 с.

121. Замышляева О.Г. Методы исследования современных полимерных материалов: учебно-методическое пособие / О.Г. Замышляева. – Нижний Новгород: НГУ, 2012. – 90 с.

122. Система антикорозійного захисту об'єктів нафтогазового комплексу захисні покриття. Методи випробування покриттів в лабораторних умовах. ВБН В.2.3-00018201.01.02.01-96. – Київ: Державний комітет нафтової, газової та нафтопереробної промисловості України, 1996.

123. Малець В.М. Розробка епоксикомпозитних покриттів, модифікованих високодисперсними складовими: дис... канд. техн. наук: 05.02.01 / Луцький національний технічний університет. – Л., 2016. – 147 с.

124. Спиридонов А.А. Планирование эксперимента при исследовании технологических процессов. – М.: Машиностроение, 1981. – 184 с.

125. Савчук П.П. Вплив фізичних полів на структурування епоксиолімерів / П.П. Савчук, В.П. Кашицький, І.В. Боярська, Д.М. Матрунчик // Наукові нотатки. – Випуск 64. – Луцьк, 2018. – С. 196-200.

126. P. Savchuk, D. Matrunchyk, V. Kashytskyi, O. Sadova, I. Moroz / "The influence of metal oxide powders on the physical and mechanical properties of epoxy composites for the protection of constructions made of aluminum alloys", Ukrainian Journal of Mechanical Engineering and Materials Science, vol. 5, no. 2, pp. 16-24, 2019.

127. Influence of physical fields on functional properties of polymeric nanocomposites / Savchuk P., Kashytskyi V., Malets V., Matrunchyk D., Kushniruk A. // International Conference on Actual Problems of Engineering Mechanics, APEM 2019; Odessa; Ukraine; 20 May 2019 до 24 May 2019; Volume 968 MSF, 2019, Pages 176-182.

128. Савчук П.П. Адгезійна міцність модифікованих захисних епоксикомпозитних покриттів наповнених високодисперсними порошками оксидів металів / П.П. Савчук, В.П. Кашицький, І.А. Мороз, О.Л. Садова, Д.М. Матрунчик // IX Міжнародна науково-технічна конференція "Прогресивні технології в машинобудуванні" (3 - 7 лютого 2020 року). – Львів – Плай, 2020. – С. 151-153.

129. П.П. Савчук. До питання про термодинамічну сумісність модифікованих епоксикомпозитів / П.П. Савчук, В.П. Кашицький, І.В. Боярська, Д.М. Матрунчик // Системи розробки та постановки продукції на виробництво: Матеріали II Міжнародної науково-практичної конференції. – Суми: Видавництво Сумського державного університету, 2016. – С. 236-237.

130. Оптимізація процесу модифікації епоксиолімерів кремнійорганічним лаком / О.М. Люшук, П.П.Савчук, В.П. Кашицький, Д.М. Матрунчик // Міжнародне періодичне наукове видання "International Scientific and Practical Conference "WORLD SCIENCE" № 4(20), Vol.2, April 2017, Dubai, UAE – С. 27-32.

131. Savchuk P. The influence of ultrasonic treatment on the mechanical properties of epoxy composites modified with fine powder of titanium oxide / P. Savchuk, D. Matrunchyk, V. Kashytskyi, O. Sadova, I. Moroz // Proceedings of the XXII International Scientific and Practical Conference «International Trends in Science and Technology» Vol.1, February 28, 2020, Warsaw, Poland. – С. 13-20.

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

133. Савчук П.П., Косторнов А.Г., Кашицький В.П. Вплив технологічних параметрів на властивості епоксидних композиційних матеріалів. – Вісник Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника. Серія “Хімія”. – № 6. – 2008. – С. 56-64.

134. Савчук П.П. Особливості формування пористої структури епоксикомполімерних органічних матеріалів / П.П. Савчук, В.П. Кашицький, Д.М. Матрунчик, О.Л. Садова, В.О. Багіла // Наукові нотатки. – Випуск 66. – Луцьк, 2018. – С. 287-292.

135. Справочник хіміка. [Режим доступу: <https://chem21.info/info/4280/>].

136. Чихіра І.В. Розробка епоксидних композитних матеріалів для покриттів, модифікованих ультразвуковим полем : дис... канд. техн. наук: 05.02.01 / Тернопільський держ. технічний ун-т ім. Івана Пулюя. – Т., 2007. – 206 с.

137. Стухляк П.Д. Фізико-механічні властивості епоксикомполімерів, оброблених змінним магнітним полем низької частоти / П.Д. Стухляк, В.В. Карташов // Розвідка та розробка нафтових і газових родовищ. – 2011. – №2. – С. 49-53.

138. Савчук П.П. Структурування епоксиполімерів під впливом електро-магнітного поля / П.П. Савчук, Д.М. Матрунчик, В.П. Кашицький, О.Л. Садова, Г.Ю. Петрук // Наукові нотатки. – Випуск 68. – Луцьк, 2019. – С. 91-95.

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

140. Examining the effect of physical fields on the adhesive strength of protective epoxy composite coatings / V. Kashytskyi, P. Savchuk, V.

Malets,

Y. Herasymiuk, S. Shcheglov. – Eastern-European Journal of Enterprise Technologies ISSN 1729-3774 3/12 (87) 2017.

141. Оптимізація складу полінаповненої системи на основі епоксикомпозитів / П.П. Савчук, В.П. Кашицький, О.М. Люшук, Д.М. Матрунчик, Ю.А. Удовицька // Науковий вісник Херсонської державної морської академії ХДМІ: науковий журнал. – №1(18). – Херсон: Херсонська державна морська академія, 2018. – С. 153-161.

142. Казицына Л.А. Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии: учеб. пособие для вузов / Л.А. Казицына, Н.Б. Куплетская. – М: Высш. школа, 1971. – 264 с.

143. Рабек Я.Р. Экспериментальные методы в химии полимеров: пер. с англ. под ред. В.В. Коршака.- М.: Мир, 1983. – Ч.1. – 384 с.

144. Курта О.С. Визначення концентрації гідроксильних груп на поверхні високодисперсних кремнеземів. / О.С. Курта, В.С. Луців, С.А. Курта, І.І. Керестій. [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <http://www.pu.if.ua/depart/BioorganicChemistry/resource/file/W-05-5.pdf>

145. Ковальчук Є. ІЧ-спектроскопічне дослідження структури синтезованого поліакрилонітиту. / Є. Ковальчук, Б. Остапович, З. Турик. – Вісник Львів. ун-ту: серія хімії. – 2003. – Вип. 43. – С. 214-219.

146. Семенович Г.Н. ИК- и ЯМР-спектроскопия полимеров. / Г.Н. Семенович, Т.С. Храмова. – Киев. 1985. – Т. 3. – 119 с.

147. Блюменфельд Л.А. Электронный парамагнитный резонанс. / Л.А. Блюменфельд, А.Н. Тихонов. Соросовский образовательный журнал. – 1997. – № 9. – С. 91-99.

148. Використання модифікатора бензен-1,3-діаміну для поліпшення теплофізичних властивостей епоксидного композиту / А.В. Букетов, В.Д. Нігалатій, С.О. Сметанкін, Д.О. Зінченко // "Наукові нотатки". Луцьк, 2016. Випуск № 56. – С.16-27.

149. Дослідження теплофізичних властивостей епоксикомпозитів для захисту сеу при експлуатації суден / Браїло М.В., Бень А.П., Скирденко В.О., Рудакова Г.В., Акімов О.В // Науковий вісник Херсонської державної морської академії № 1(12), 2015. – С.180-187.

150. Малець В.М. Стійкість епоксикомпозитних покриттів, модифікованих у фізичних полях, до впливу знакозмінних температур / В.М. Малець, В.П. Кашицький, П.П. Савчук, Д.М. Матрунчик // V Всеукраїнська науково-практична конференція молодих вчених та

студентів “Фізика і хімія твердого тіла: стан, досягнення і перспективи” – Луцьк: ІВВ Луцького НТУ, 2018.

151. Савчук П.П. Дослідження теплофізичних властивостей епоксикомполімерів / П.П. Савчук, В.П. Кашицький, В.М. Малець, Д.М. Матрунчик // Міжнародна науково-технічна конференція «Інженерія та технології: наука, освіта, виробництво» (15-16 листопада 2018 року). – Луцьк: Інф.- вид. відділ Луцького НТУ, 2018. – С. 220-223.

152. Ramezanzadeh, B.; Attar, M.M. Studying the corrosion resistance and hydrolytic degradation of an epoxy coating containing ZnO nanoparticles. Mater. Chem. Phys. 2011, 130, 1208–1219.

153. Муров В.А. Полимерные защитные покрытия / В.А. Муров // Журнал Всесоюзного химического об-ва им. Менделеева. – 1988. – Т. 33, № 3. – С. 264-271.

154. Воробьева Г.А. Химическая стойкость полимерных материалов / Г.А. Воробьева. – М. :Изд-во "Химия", 1981. – 259 с.

155. Манин В.Н. Физико-химическая стойкость полимерных материалов в условиях эксплуатации / В.Н. Манин, А.Н. Громов. – М. : Изд-во "Химия", 1980. – 248 с.

156. Дослідження корозійної стійкості епоксикомполімерних захисних покриттів, наповнених високодисперсними частинками / В.П. Кашицький, В.М. Малець, Д.М. Матрунчик // Сучасні інформаційні та інноваційні технології на транспорті (MINTT –2018) матеріали X-ї Міжнародної науково-практичної конференції. – Херсон: Видавництво Херсонської державної морської академії, 2018. – С. 306-307.

157. Abdollahi H., Ershad-Langroudi A., Salimi A., Rahimi A. Anticorrosive Coatings prepared using Epoxy-Silica Hybrid Nanocomposite Materials. Ind. Eng. Chem. Res. 2014, 53, 10858-10869.

158. Справочник по композиционным материалам. – В 2-х кн., Кн. 1, 2 / под ред. Дж. Любина / пер. с англ. А.Б. Геллера, М.М. Гельмонта; под ред. Б.Э. Геллера. – М.: Изд-во "Машиностроение". – 1988. – 448 с.

Наукове видання

Савчук П.П., Кашицький В.П., Матрунчик Д.М., Садова О.Л.

**ЕПОКСИКОМПОЗИТНІ ПОКРИТТЯ З КЕРОВАНИМИ
ВЛАСТИВОСТЯМИ ДЛЯ ЗАХИСТУ ЛОПАТОК
АВІАДВИГУНІВ**

МОНОГРАФІЯ

Друкується в авторській редакції
Технічний редактор *Л. А. Савчук*

Підписано до друку 24.06.2022. Формат 60×84 1/16
Ум. друк. арк. 9. Замовлення № 169. Наклад 300.
Папір офсетний Гарнітура Times. Друк офсетний.

Друк ПП Іванюк В. П.
43021, м. Луцьк, вул. Винниченка, 65.
Свідоцтво Держкомінформу України
ВЛн № 31 від 04.02.2004 р.

С 60 Савчук П.П., Кашицький В.П., Матрунчик Д.М., Садова О.Л.
Епоксикомпозитні покриття з керованими властивостями для захисту лопаток авіадвигунів: Монографія. – Луцьк: Іванюк В.П., 2022. – 144 с.

Дана монографія присвячена розв'язанню науково-технічного завдання, яке полягає у розробці нових модифікованих зносо- і корозійностійких полімеркомпозитних матеріалів для захисту поверхонь лопаток авіадвигунів на основі епоксиолімерної матриці та поліфункціональних наповнювачів.

УДК 621.793:629.7.03
ББК 30.3